АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXV



ВЫПУСК 3 МАРТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1961

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Кузнецкий мост, 9/10

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 3

К СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

А. А. Баландин

В 1961 г. исполняется 100 лет со дня рождения Николая Дмитриевича Зелинского, крупнейшего представителя химической науки. Имя Н. Д. Зелинского широко известно как у нас в Советском Союзе, так и за рубежом. Особенной известностью среди химиков пользуются его труды в области синтетической органической химии, органического катализа, химии нефти и химии белков. Хорошо известен нашему народу угольный противогаз Н. Д. Зелинского. Чрезвычайно разносторонний в своих интересах Николай Дмитриевич внес важный вклад и в другие области науки, в том числе и в физическую химию.

Н. Д. Зелинский родился 6 февраля 1861 г. в г. Тирасполе, в Молдавии. На доме, где он родился, в настоящее время прикреплена мемориальная мраморная доска.

В раннем детстве Николай Дмитриевич лишился родителей. Он учился в уездном училище в Тирасполе, окончил гимназию в Одессе. Высшее образование получил в университете в Одессе, где в то время сосредоточивались крупные научные силы, из которых достаточно назвать И. И. Мечникова, А. А. Вериго, П. Г. Меликишвили, учеником которого и был Н. Д. Зелинский. В 1884 г. он окончил университет и был направлен в научную командировку за границу, где работал по органической химии в Лейпциге у И. Вислиценуса и в Геттингене у В. Мейера. В 1888 г. Николай Дмитриевич вернулся в Одессу, работал в университете, выдержал магистерский экзамен и в 1889 г. защитил магистерскую диссертацию на тему: «К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду». В 1890 г. Н. Д. Зелинский был во второй заграничной командировке; он работал по физической химии у проф. Оствальда в Лейпциге.

В Одессе у Н. Д. Зелинского были выдающиеся ученики — в том числе (впоследствии профессора) А. М. Безредка и А. А. Бычихин. В 1891 г. Николай Дмитриевич защитил докторскую диссертацию «Исследование явлений стереоизомерии в рядах предельных углеродистых соединений». С 1893 г. Н. Д. Зелинский стал профессором Московского университета; он заведовал кафедрой органической и аналитической химии. Его предшественник проф. В. В. Марковников до самой своей смерти в 1904 г. оставался профессором той же кафедры. В 1902 г. под руководством Николая Дмитриевича было построено здание лаборатории органической химии Московского университета (в настоящее время после переезда Московского университета в новое здание на Ленинских горах в нем помещается мемориальная лаборатория им. Н. Д. Зелинского).

В Московском университете с 1893 по 1911 г. продолжалась блестящая научная и педагогическая деятельность Н. Д. Зелинского. Вокруг него сплотились превосходные научные силы из числа студентов и преподавателей. В этот, первый московский период, учениками Н. Д. Зелинского были Б. М. Беркенгейм, Н. Л. Глинка, А. Н. Лебедев, В. В. Лонгинов, С. С. Наметкин, С. Н. Наумов, Е. С. Пржевальский, А. В. Раковский, Н. А. Розанов, Г. Л. Стадников, А. Е. Успенский, В. В. Челинцев, Л. А. Чугаев, Н. А. Шилов и другие.

В 1911 г. Николай Дмитриевич вместе с многими профессорами и преподавателями покинул Московский университет по политическим мотивам — в знак протеста против реакционной политики царского министра просвещения Кассо.

После ухода из Московского университета Николай Дмитриевич переехал в 1912 г. в Петербург, где заведовал Лабораторией Министерства финансов. Во время империалистической войны, в результате целеустремленных исследований им был впервые открыт активированный уголь и создан знаменитый угольный противогаз, принятый в русской армии. Из учеников этого времени можно назвать проф. В. С. Садикова.

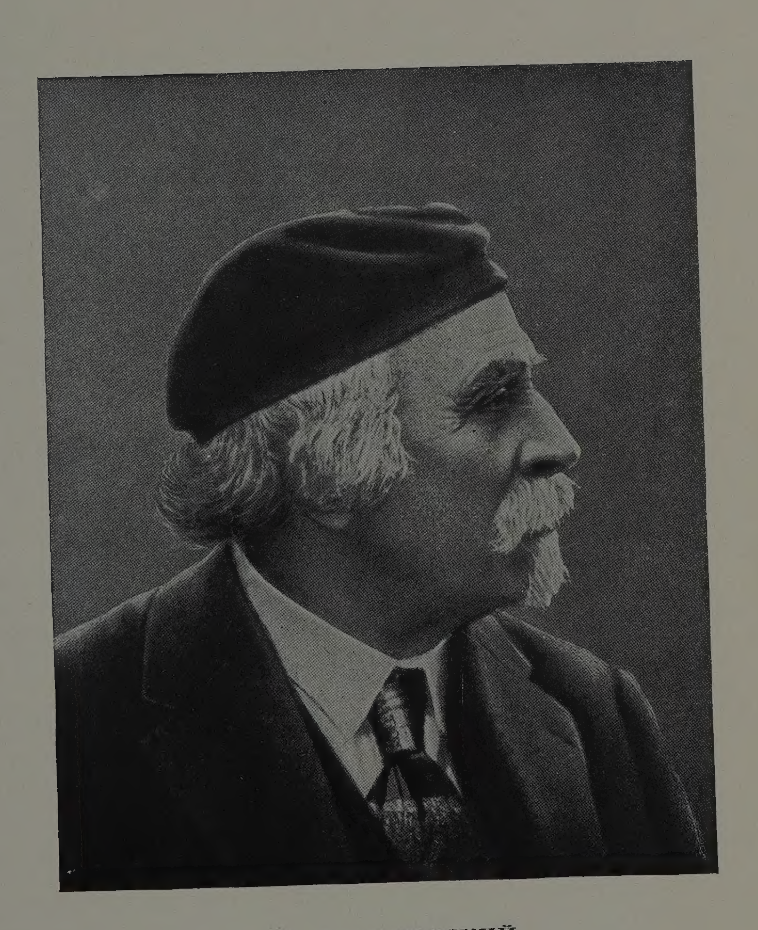
В 1917 г., после революции, Н. Д. Зелинский получил возможность вернуться в Московский университет в созданную им лабораторию. Так начался второй Московский период деятельности Николая Дмитриевича, продолжавшийся до конца его жизни.

В 1929 г. Николай Дмитриевич был избран академиком АН СССР, и с переездом Академии в Москву в 1934 г. он принял деятельное участие в организации и работе Института органической химии АН СССР, теперь носящего его имя. Число учеников Н. Д. Зелинского было уже велико и до 1917 г., однако настоящий размах научная деятельность его получила после Октябрьской революции. В это время им создана научная школа химиков, самая большая в Советском Союзе. К его непосредственным ученикам этого времени относятся: академики А. Н. Несмеянов, Б. А. Казанский, А. А. Баландин, члены-корреспонденты К. А. Кочешков, К. П. Лавровский, Н. И. Шуйкин, профессора Ю. А. Арбузов, П. П. Борисов, М. М. Ботвинник, Н. И. Гаврилов, Н. С. Козлов, Р. Я. Левина, Б. М. Михайлов, С. С. Новиков, А. Ф. Платэ, А. М. Рубинштейн, И. Н. Тиц, М. Б. Турова-Поляк, М. И. Ушаков, Ю. К. Юрьев и другие. У ряда этих учеников возникли свои научные школы.

Н. Д. Зелинский вел также большую научно-организационную и общественную работу: он до самой своей смерти был председателем Общества испытателей природы Московского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, членом Русского химического общества и химических обществ ряда других стран. Он принимал активное участие в организации Московских высших женских курсов (впоследствии 2-го МГУ и Института тонкой химической технологии), Народного университета им. Шанявского, Института органической химии АН СССР и других учреждений и обществ. Советское правительство высоко оценило деятельность Николая Дмитриевича, присвоив ему звание Героя Социалистического Труда, заслуженного деятеля науки, трижды лауреата Сталинской премии и наградив четырьмя орденами Ленина и другими знаками отличия.

Обращаясь теперь к научной деятельности Николая Дмитриевича, следует отметить ее многогранность. Он не замыкался в узкой тематике, круг его научных интересов был очень широк. Он всегда интересовался последними достижениями науки и многие из них применял в своих лабораториях. Кроме органической химии, у Николая Дмитриевича есть важные работы и в других областях химии — неорганической, физической, аналитической, в биохимии и в химической технологии.

Приведем несколько примеров. В области неорганической химии Н. Д. Зелинский совместно с М. А. Ракузиным разработал новый способ получения соды из мирабилита, осаждающегося в заливе Карабугаз. Из работ в области биохимии можно привести работу по сероводородному брожению в Черном море. К той же области биохимии, а также к аналитической химии относится его работа по определению содержания жиров в животных организмах путем гидролиза белковой их части и выделения оставшегося жира. К химической технологии относятся: изобретение угольного противогаза, ароматизация нефти двумя методами: более ранним пиролитическим и более поздним каталитическим, работы по синте-



Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

тическому каучуку (хлоропрену, тиоколу и др.), по сапропелитам, по обессериванию сланцевых масел, по окислению нафталина во фталевую кислоту и целый ряд других.

В годы гражданской войны, когда страна была отрезана от кавказской нефти, советская авиация использовала бензин, полученный из сохранившихся запасов нефтяных масел. Процесс переработки масел в бензин был предложен Н. Д. Зелинским и разработан под его руководством; он осуществлялся под действием хлористого алюминия. Это был прообраз каталитического крекинга, как известно осуществляемого под действием алюмосиликатов. Принцип регенерации катализаторов выжиганием кокса, являющийся важной частью каталитического крекинга, был впервые предложен Н. Д. Зелинским. Все эти и другие работы прямым образом содействовали развитию народного хозяйства и обороны нашей страны. Однако в этом направлении, несомненно, гораздо большую роль играло косвенное воздействие работ Николая Дмитриевича. Они способствовали развитию науки и подъему уровня химических знаний.

Н. Д. Зелинский является автором около 700 печатных работ, причем подавляющее большинство из них относится к органической химии; им предложен ряд новых методов синтеза (например, простой метод получения эфира α-бромпропионовой кислоты, циангидриновый метод получения α-аминокислот, позже — дегидрогенизационный катализ гидроароматических углеводородов и другие). Он также творчески участвовал в развитии и усовершенствовании появлявшихся новых методов (например, метода Гриньяра и, позднее, метода Дильса — Альдера).

Превосходный экспериментатор, глава большой химической школы, Николай Дмитриевич, естественно, на основе этих методов синтезировал очень большое число новых соединений и дал возможность осуществить прежде, казалось, совершенно невозможные переходы. Это ясно видно для парафинов и циклопарафинов, самое название которых указывает на их химическую индифферентность. Между тем, в руках Николая Дмитриевича эти «мертвецы» и инертные углеводороды ожили и оказались способными к разнообразнейшим превращениям. При этом в ряду углеводородов каталитическим путем получается много практически важных веществ; проблема получения из нефти ценных химических продуктов особенно привлекала Николая Дмитриевича во второй половине его жизни. Для него вообще было характерно, что он обычно предусматривал возможность практического применения результатов своих теоретических лабораторных работ.

Исследования Николая Дмитриевича в области органической химии обычно разбивают на четыре раздела: органический синтез, органический катализ, химия нефти и химия белков. Такие лаборатории в дальнейшем и выделились из кафедры органической химии в Московском университете (органический катализ, заведующий А. А. Баландин, и химия нефти, заведующий А. Ф. Платэ, выделились в самостоятельные кафедры). Несмотря на большое разнообразие изученных Н. Д. Зелинским реакций, в его творчестве красной нитью проходит одна идея, по-разному преломляясь в зависимости от области исследования. Эта идея — изучение формы молекул и ее влияние на химические превращения. Данный вопрос, по существу, относится к учению о строении вещества и поэтому также и к области физической химии.

Для изучения строения вещества современная наука располагает мощными физическими методами — спектроскопическим, рентгеноструктурным, электронографическим, масс-спектрометрическим, магнитным и другими. Положение было совсем иным в 80-е годы прошлого века, когда начал свою научную деятельность Н. Д. Зелинский. Упомянутых выше физических методов еще не существовало. На переднем крае изучения строения вещества стояла тогда органическая химия. Теория строения А. М. Бутлерова была впервые провозглашена в 1861 г.; явление струк-

турной изомерии объяснено им в 1863 г. Отрасль органической химии — стереохимия — была основана физико-химиком Вант-Гоффом и Ле Белем в 1873 г., и вопросы оптической изомерии были в значительной степени разрешены в 80-е годы. Однако геометрическая изомерия нашла свое объяснение только в 1887 г. в работе Вислиценуса, что явилось крупной победой стереохимии.

Первая диссертация Николая Дмитриевича (1889 г.) посвящена структурной изомерии производных тиофена, вторая (1891 г.) — геометрической изомерии замещенных двуосновных кислот жирного ряда (например, диметилянтарной). Такие кислоты обладают двумя асимметрическими атомами углерода и дают изомеры, сильно различающиеся по своей растворимости в воде. Н. Д. Зелинский синтезировал впервые несколько представителей этого ряда соединений, разделил их и описал свойства изомеров. Эта работа имела большое значение для стереохимии, однако ее значение вышло далеко за пределы решения чисто химического вопроса и имело глубоко принципиальное значение. Дело в том, что до открытия явления радиоактивности, которое произошло на рубеже нашего столетия, данные стереохимии служили главным аргументом реального существования атомов. Поэтому работы Н. Д. Зелинского привлекли к нему симпатии ученых-материалистов, в особенности И. М. Сеченова и К. А. Тимирязева, и прогрессивного студенчества, что значительно помогло работе Н. Д. Зелинского в первые годы его деятельности в качестве профессора Московского университета. Оствальд и его последователи энергетики в 80—90-х годах XIX в. яростно отрицали реальное существование атомов, что трудно себе представить в наш атомный век. Автор настоящей статьи помнит выступление Н. Д. Зелинского на одном из заседаний в 20-х годах. Николай Дмитриевич вспомнил, как ему приходилось спорить с теми физиками, которые, хотя и стояли на позициях кинетической теории, но утверждали, что молекулы представляют собой подобие биллиардных шаров, и считали нелепым, что химики приписывают молекулам *н*-парафинов форму змеек. Новые физические методы, как отметил Николай Дмитриевич на этом заседании, подтверждают и уточняют результаты, полученные органической химией и стереохимией.

Следующим крупным этапом в работах Н. Д. Зелинского явились исследования по синтезу нафтенов. Этот, казалось бы, прикладной вопрос, касающийся определения состава нефти, был разработан им с принципиальных, стереохимических позиций. Как доказал Н. Д. Зелинский, нафтены представляют собой циклопарафины. В 1895 г. он впервые синтезировал в чистом виде циклогексан, а затем целый ряд других циклопарафинов, преимущественно с пяти- и шестичленными кольцами. В дальнейшем Николай Дмитриевич получал также многокольчатые системы, в частности гидрированием терпенов. Им получены циклы с внутренними мостиками, а также циклы с 20 и 40 атомами углерода. В то время циклические углеводороды неароматического характера, вообще, были редкостью. Поэтому работы Н. Д. Зелинского вызвали к себе большой интерес. В методическом отношении это направление работ связано с предыдущим тем, что первые синтезы нафтенов Николай Дмитриевич производил разложением кальциевых солей, полученных им прежде двуосновных кислот. Николай Дмитриевич показал, что теория напряжения Байера, выводящая из тетраэдрической модели углерода сравнительную прочность циклов, расположенных в плоскости, недостаточна. Поэтому, как только появилась теория Заксе — Море, говорящая о трехмерном расположении циклов, она нашла себе горячую поддержку со стороны Н. Д. Зелинского. Теперь эта теория общепризнана.

Все многочисленные циклические углеводороды, полученные Н. Д. Зелинским, послужили ему эталонами, с которыми можно было сравнивать состав и свойства различных фракций нефти, причем важную роль здесь играли каталитические методы (см. ниже).

Как и в других своих работах, в работах по катализу Н. Д. Зелинский не ограничивался только синтетическими интересами, но и ставил перед собой принципиальные вопросы. Во взглядах на катализ Николай Дмитриевич является представителем деформационной теории катализа, из других крупных представителей которой можно назвать Д. И. Менделеева. Н.Д. Зелинский и в катализе придавал большое значение форме молекул и изменению этой формы.

В 1911 г. Н. Д. Зелинский открыл дегидрогенизацию шестичленных циклов, происходящую в присутствии платины и палладия на угле. При этом образуются ароматические углеводороды. Реакция происходит в мягких условиях, уже вблизи 300°. Другие циклы (пяти-, семичленные и т. д.) при этом химически не меняются. Так как Николай Дмитриевич за время своих предыдущих исследований накопил большое число циклических углеводородов, то он смог подтвердить эту закономерность на большом экспериментальном материале. Это замечательное явление Н. Д. Зелинский применил для анализа нефтяных фракций, так как при помощи его можно было выделить шестичленные соединения в виде легко определяемых ароматических соединений. Углубляя эти исследования, Николай Дмитриевич показал, что углеводороды кавказской нефти содержат не шестичленные циклы, как это предполагалось ранее, а представляют смесь пяти- и шестичленных циклов, среди которых преобладают пятичленные. Эти же результаты были затем применены им для заводского получения ароматических углеводородов из нефтяных фракций и во время второй мировой войны американцами в известном процессе платформинга.

В теоретическом аспекте важно то, что Н. Д. Зелинский впервые начал изучение кинетики каталитической дегидрогенизации углеводородов (в проточной системе) и для ряда реакций определил энергии активации — важные кинетические характеристики каталитических процессов (совместно с А. А. Баландиным, 1927 г.).

Н. Д. Зелинским было открыто также интересное явление диспропорционирования водорода в несполна гидрированных ароматических углеводородах, которое он назвал необратимым катализом. Так, циклогексен на платине превращается в бензол и циклогексан. Эти реакции были исследованы в ряде работ как самим Николаем Дмитриевичем, так и его сотрудниками, особенно Р. Я. Левиной.

Н. Д. Зелинский занимался не только реакциями с сохранением существующих циклов. Ряд его работ посвящен образованию и раскрытию циклов. К первым из них относится образование бензола и других ароматических углеводородов из ацетилена на активированном угле (совместно с Б. А. Казанским, 1924 г.). В дальнейшем ученики Н. Д. Зелинского (1935 г.) Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ впервые наблюдали важную реакцию дегидроциклизации парафиновых углеводородов в ароматические на платине. Ко второй группе работ — раскрытию циклов — можно отнести работу Н. Д. Зелинского, Б. А. Казанского и А. Ф. Платэ по гидрогенолизу пятичленного кольца с образованием парафинов на платине. Совместно с М. Б. Туровой-Поляк Николай Дмитриевич изучал изомеризацию циклов под действием хлористого алюминия.

Первые работы Н. Д. Зелинского по катализу (по гидрированию над палладием) были проведены еще в прошлом веке, в 1898 г.; они получили свое развитие с 1923 г. и продолжались им и его учениками вплоть до его смерти. Таких работ много, здесь отмечены только основные из них.

Мы остановились выше на работах Н. Д. Зелинского по синтезу, катализу и химии нефти. В основу его работ по химии белков тоже был положен найденный им каталитический метод — гидролиз белков при невысоком давлении под действием слабых водных растворов кислот; при этом образуются аминокислоты.

Из рассмотренных выше работ Н. Д. Зелинского многие непосредствен-

но связаны и с физической химией. Прежде всего сюда относится вопрос о строении вещества, имеющий общее значение, а именно — о форме молекул и ее роли в химической реакционной способности. Развитием этого направления являются его работы в области катализа и кинетики каталитических реакций.

Большое значение для физической химии имеет фундаментальная работа Н. Д. Зелинского по адсорбции на активированном угле.

Работа Н. Д. Зелинского и В. С. Садикова носит название «Уголь как противогаз» (1918 г.). В ней обобщен обширный опытный материал, полученный Н. Д. Зелинским и его сотрудниками. В начале этой работы указывается, что для борьбы с химическими ядовитыми газами химические средства себя не оправдали, ввиду избирательности их действия, т. е. необходимости для каждого газа подбирать свой поглотитель. Необходимо было найти универсальный поглотитель, обладающий неизбирательным действием. Такое действие характерно для адсорбции. Теоретические соображения, литературные данные и проведенные опыты заставили остановиться на угле как на наилучшем адсорбенте. Объем пор в древесном угле составляет около 72% от его общего объема, а его твердая масса содержит только до 75% углерода. Н. Д. Зелинским был предложен и разработан способ получения активированного угля, пористость которого доходит до 90%. Такой угольный «аэро-коллоид» способен поглощать до 62% хлора. Способ активации угля, лучше всего березового, по Н. Д. Зелинскому, состоит в обжиге исходного угля с водяным паром в ретортах, вследствие чего удаляются смолы и образуется тонкая капиллярная структура угля. Изучены и найдены оптимальные условия обжига, изучена зависимость адсорбции от породы дерева. Далее сопоставляется адсорбция 25 различных веществ — газов и паров — на обыкновенном древесном угле, на активированном угле и на кровяном угле. На основании экспериментального материала делается вывод о том, что для разных углей адсорбция хлора растет параллельно с адсорбцией паров органических веществ. Исследуется также вопрос о пропитке угля посторонними веществами с целью повышения адсорбции тех или иных газов, изучается влияние времени хранения на активность, влияние паров воды. Особо следует отметить опыты по измерению скорости адсорбции различных веществ различными углями. В заключение статьи даются рекомендации о наилучшем способе применения активированного угля в противогазах. Изучение адсорбции на угле было продолжено в работах Николая Дмитриевича совместно с А. А. Баландиным и с М. А. Ракузиным.

В своих работах Н. Д. Зелинский часто пользовался физико-химическими методами исследования и неоднократно вносил в них новое. Так, в докторской диссертации Николая Дмитриевича имеется глава об электропроводности двуосновных кислот и их смесей. В другой работе, совместно с С. Г. Крапивиным, Николай Дмитриевич впервые исследовал электропроводность солей в неводных растворителях (в метиловом спирте); как известно, электропроводность в неводных растворителях приобрела впоследствии очень большое значение. Н. Д. Зелинский совместно с Н. А. Розановым исследовал ультрафиолетовые спектры нитросоединений. Вскоре после открытия явления радиоактивности Николай Дмитриевич поставил экспериментальные работы в этом направлении. В одной из работ он описывает подробно изученное им изменение спектров поглощения в ультрафиолетовой области водных растворов солей в присутствии добавленных в раствор радиоактивных веществ; явление, по-видимому, следует объяснить радиолизом воды. В другой статье сообщаются наблюдения по радиолизу циклогексена.

Уже в 40-е годы Николай Дмитриевич заинтересовался сверхвысокими давлениями и представляемыми ими возможностями для органического синтеза. Совместно с Л. Ф. Верещагиным (ныне членом-корреспондентом АН СССР) он организовал в ИОНХ АН СССР лабораторию сверхвысоких

давлений. Теперь эта лаборатория реорганизована в самостоятельный Институт сверхвысоких давлений.

Несколько слов следует сказать о личных качествах Николая Дмитриевича. Он обладал особой обаятельностью. Его талантливость, необыкновенная работоспособность, повседневное конкретное руководство, личное участие в работе в особенно ответственные моменты, его глубокие и разносторонние знания, его творческое горение привлекали к нему сотрудников и учеников и вызывали глубокое уважение со стороны всех с ним соприкасавшихся. Его работы были чрезвычайно плодотворны и нередко из одной его работы далее развивалось целое направление, разрабатывавшееся другими.

В заключение остановимся вкратце на дальнейшей судьбе тех основных научных идей, которые развивал Н. Д. Зелинский. Если классическая стереохимия позволяла узнать валентные углы только атома углерода, то новейшие физические методы позволяют дать величину валентных углов и других атомов. Более того, теперь известны и межатомные расстояния в молекулах. Возник конформационный анализ. Стереохимия распространилась на гетероциклические соединения и на кристаллические решетки.

Для гетерогенного катализа была развита, основанная на этих данных, мультиплетная теория катализа А. А. Баландина с ее принципами структурного и энергетического соответствия. Эта теория уже позволила сделать ряд предсказаний катализаторов.

Метод меченых атомов и, в частности, дейтерообмен, позволил узнать многие особенности механизма различных реакций и в том числе гидрогенизации. Была найдена и разрабатывается стереоспецифическая полимеризация. Изучением реакций веществ сложной формы, налагающихся на поверхность никелевого катализатора, удалось получить данные о размерах активных центров. Была установлена различная активность разных кристаллических граней.

Химия углеводородов тоже усиленно развивается. В этом направлении значительный вклад внесли работы Б. А. Казанского и его школы. Нефтехимический синтез приобрел крупное промышленное значение.

Химия белков за последнее время имеет большие успехи. Метод гидролиза Н. Д. Зелинского сыграл в этом значительную роль.

Изучение адсорбционных свойств открытого Н. Д. Зелинским активированного угля проводилось рядом исследователей, в том числе Н. А. Шиловым, А. Н. Фрумкиным, М. М. Дубининым, Кольтгофом, Ридиэлом и др. Активированный уголь применяется теперь повсеместно как адсорбент в мирных целях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акад. Н. Д. Зелинский. Собр. трудов, Изд. АН СССР, М.-Л., I. 1954; 2, 3, 1955.
2. С. С. Наметкин. Николай Дмитриевич Зелинский. Биография и очерк научной деятельности, I, 8, 1954.
3. А. А. Баландин. Ученые записки МГУ, 3, 63, 1934; Успехи химии, 10, 262, 1941; Вестник АН СССР, № 5—6, 79, 1946.
4. Н. А. Фигуровский. Замечательное русское изобретение. К 40-летию изобретения угольного противогаза Н. Д. Зелинского, Изд. АН СССР, М., 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С НИТРОФЕНОЛАМИ И СИСТЕМ ТРИЭТИЛАМИНА И ПИРИДИНА С ВОДОЙ

В. М. Казакова и Л. С. Фельдштейн

Молекулярные соединения пикриновой кислоты с ароматическими соединениями широко известны в органической химии и применяются для идентификации полученных веществ. Природа связи в молекулярных соединениях, образованных пикриновой кислотой и полинитробензолами и аминами, давно вызывала большой интерес у исследователей. Сделанные ранее в этом направлении работы показали, что строение образующегося молекулярного соединения зависит от характера взаимодействующих компонентов. Так, в случае пикриновой кислоты и алифатических аминов образуются солеобразные соединения, очень полярные (дипольные моменты порядка 10—12 *D*) [1]. Это указывает на то, что валентное состояние азота в таких соединениях близко к валентному состоянию азота в четвертичных основаниях.

С другой стороны, известны молекулярные соединения полинитробензолов с ароматическими углеводородами и аминами, в которых имеет место другой тип взаимодействия и диэлектрическая поляризация таких соединений почти не меняется.

Хюккель [2] считает, что пикриновая кислота с анилином дает соединение типа соли, т. е. такое же, как с алифатическими аминами. Однако Н. Г. Ярославский [3], исследуя инфракрасные спектры пикриновой кислоты с анилином в CCl_4, показал, что водородной связи между компонентами не образуется.

Нам казалось интересным измерить диэлектрическую поляризацию систем нитрофенолов с ароматическими аминами в бензоле с целью исследования возможности образования водородной связи между компонентами, так как образование прочной водородной связи, как правило, сопровождается большим приростом опытной диэлектрической поляризации по сравнению с аддитивной.

Кроме того, мы исследовали поляризацию систем вода + триэтиламин и вода + пиридин в бензоле, чтобы оценить способность воды к образованию водородной связи с сильными основаниями.

Экспериментальная часть

Диэлектрическая поляризация взаимодействующих в бензоле веществ определялась в бензольных растворах описанным ранее методом [4]. Исследуемые вещества и, особенно, растворитель подвергались тщательной очистке описанными в литературе методами.

Исследования были проведены при очень малых концентрациях растворенных веществ, поскольку повышение концентрации в ряде случаев приводило к выпадению в осадок образующегося молекулярного соединения. Взаимодействующие вещества во всех случаях, кроме систем, содержащих воду, брались в эквимолекулярных количествах. Ввиду малой растворимости воды в бензоле и сложности приготовления растворов различной концентрации, мы использовали насыщенный раствор воды в бензоле при 20°, который содержит 0,0573 *г* воды в 100 *г* бензола [5]. Такой раствор получали встряхиванием очищенного бензола с бидистиллированной водой при 30—40° в течение 1,5—2 час. Затем выдерживали в термостате при 20° в течение 8—9 час.

и отделяли раствор от выделившегося из раствора избытка воды. Концентрация второго компонента менялась в довольно широком интервале. Опытные значения диэлектрической поляризации, графически экстраполированные к бесконечному разведению, сравнивались с вычисленными по аддитивности. Величина отклонения

$$\Delta P = \Sigma P_{\text{оп}} - \Sigma P_{\text{адд}}$$

служила мерой для суждения о характере взаимодействия.

В таблицах даны опытные значения диэлектрической поляризации в интервале исследованных концентраций (в молярных долях) и отклонения их от аддитивности.

Таблица 1

Система	$(f_2 = f_3)\cdot 10^5$ от — до	$(P_2+P_3)_{\text{оп}}$, $см^3$	$(P_2+P_3)_{\text{адд}}$, $см^3$	ΔP, $см^3$
Пикриновая кислота — дифениламин	762 —988	179,6	182,3	—2,7
Пикриновая кислота — анилин	26,0— 47,0	183,6	181,0	+2,6
Пикриновая кислота — α-нафтиламин	28,0— 68,0	181,0	201,0	—20,0
п-Нитрофенол — α-нафтиламин	288 —648	633,0	634,0	—1,0
п-Нитрофенол — дифениламин	413 —465	587,0	614,0	—27,00
п-Нитрофенол — диэтиламин	60,0—132	962,0	590,0	+ 272
Пикриновая кислота — диэтиламин	9,0—28,0	2200*	106,0	+1094,0*

* Отмеченные звездочкой значения получены графической экстраполяцией. В остальных случаях приведены средние значения величин.

Таблица 2

Система вода — триэтиламин

f_2H_2O	$f_3(C_2H_5)_3N$	$(P_2+P_3)_{\text{оп}}$, $см^3$	$(P_2+P_3)_{\text{адд}}$, $см^3$	ΔP, $см^3$
0,00248	0,00248	116,2	112,2	4,0
0,00245	0,01031	134,3	112,2	22,1
0,00240	0,02913	142,2	112,2	30,0

Таблица 3

Система вода—пиридин

f_2H_2O	$f_3(C_5H_5N)$	$(P_2+P_3)_{\text{оп}}$, $см^3$	$(P_2+P_3)_{\text{адд}}$, $см^3$	ΔP, $см^3$
0,00247	0,00247	197,0	197,0	0,0
0,00246	0,00622	200,0	197,0	+ 3,0
0,00246	0,01132	218,0	197,0	+21,0
0,00243	0,01640	227,0	197,0	+30,0
0,00242	0,02125	225,0	197,0	+28,0
0,00240	0,03029	223,0	197,0	+26,0
0,00239	0,03173	218,0	197,0	+21,0

Измерения показали, что пикриновая кислота не образует водородной связи с анилином, α-нафтиламином и дифениламином. Однако факт образования молекулярных соединений в указанных системах не подлежит сомнению, так как увеличение концентрации компонентов в растворе вызывает выпадение осадка в двух первых системах и наблюдается резкое изменение окраски раствора при сливании растворов компонентов в третьей системе. С диэтиламином пикриновая кислота дает прочное молекулярное соединение, образование которого сопровождается большим приростом поляризации ~ 2100 $см^3$, что указывает на образование прочной водородной связи. По-видимому, в случае ароматических аминов основные

свойства последних настолько понижены, что образование водородной связи между компонентами является энергетически невыгодным, так как в пикриновой кислоте существует внутримолекулярная водородная связь и необходимо компенсировать затрату энергии на ее разрыв. Поэтому с ароматическими аминами образуются молекулярные соединения другого типа. Так, в *п*-нитрофеноле нет внутримолекулярной водородной связи и по данным [6] в системе *п*-нитрофенол—анилин образуется водородная связь. Но с дифениламином и α-нафтиламином *п*-нитрофенол не дает прочного молекулярного соединения с водородной связью, на что указывают наши данные по диэлектрической поляризации (нет большого прироста поляризации). В данном случае, по-видимому, имеет место особый тип взаимодействия, как в системах анилин — нитробензол [4] и *м*-динитробензол — нафталин [7]. Для *п*-нитрофенола с диэтиламином наблюдается значительный прирост поляризации ($\Delta P = 372$ *см*³), однако, меньший, чем для пикриновой кислоты с диэтиламином. Это свидетельствует о резком снижении протонодонорной способности при переходе от пикриновой кислоты к *п*-нитрофенолу.

С целью изучения кислотных свойств воды и способности ее к образованию водородной связи с аминами нами были исследованы системы пиридин — вода и триэтиламин — вода в бензоле. Так как измерения были проведены при очень малых концентрациях воды, при которых имеет место сильная диссоциация предполагаемого комплекса, то мы брали большой избыток амина, чтобы сместить равновесие в сторону образования молекулярного соединения.

Результаты измерений показали, что в случае системы пиридин — вода образуется молекулярное соединение с очень слабой водородной связью. Уменьшение ΔP при больших концентрациях пиридина ($f > 0{,}02$) объясняется, по-видимому, тем, что пиридин сильно склонен к ассоциации, и образование димерных молекул снижает способность пиридина к взаимодействию с молекулами воды. Для системы триэтиламин — вода значение ΔP имеет такой же порядок величины, как и для системы пиридин — вода (~30 *см*³). Однако есть основание полагать, что в случае триэтиламина с водой образуется более прочная связь, чем для пиридина с водой. Простой расчет с учетом структуры образующегося комплекса

C_5H_5N---H—O (105°, 75°) —H

и возможности свободного вращения вокруг оси O — H дает такие результаты:

Пиридин — вода	Триэтиламин — вода
$\mu_к = \mu_{пир} + \mu_{OH} - \mu_{OH}\cos 75°$;	$\mu_к = \mu_{тэа} + \mu_{OH} - \mu_{OH}\cos 75°$;
$\mu_к = 2{,}20 + 1{,}41 - 1{,}41\cos 75° = 3{,}25D$;	$\mu_к = 0{,}76 + 1{,}41 - 1{,}41\cos 75° = 1{,}81D$;
$\mu_{оп} = 3{,}13D$.	$\mu_{оп} = 2{,}24D$.

Поскольку в случае системы пиридин — вода имеет место, скорее, диполь-дипольная ориентация молекул воды и пиридина с образованием слабой водородной связи, а для системы триэтиламин — вода имеет место значительный прирост дипольного момента $\Delta\mu = 0{,}43\ D$, что свидетельствует об образовании более прочной водородной связи.

Таким образом, результаты измерений показали, что вода способна проявлять свойства очень слабой кислоты, а сопоставление наших результатов с исследованиями Бриглеба [8], изучавшего взаимодействие воды с кислотами, позволяет считать воду слабым амфолитом.

Авторы приносят глубокую благодарность проф. Я. К. Сыркину за помощь в данной работе и при обсуждении результатов.

Выводы

1. Измерена диэлектрическая поляризация семи тройных систем нитрофенолов с различными аминами и воды с пиридином и триэтиламином в бензоле.

2. Установлено резкое различие в способности ароматических и алифатических аминов к образованию водородной связи.

3. В случае систем пикриновой кислоты с дифениламином, анилином и α-нафтиламином, а также *п*-нитрофенола с дифениламином и α-нафтиламином прочной водородной связи не образуется, и взаимодействие носит другой характер, типичный для молекулярных соединений полинитробензолов с ароматическими соединениями и аминами.

4. Вода при взаимодействии с аминами способна проявлять слабые кислотные свойства.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила 22.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Marryott, J. Res. Nat. Bur. Standards, 41, 1, 7, 1948.
2. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, ИИЛ, М., т. 1, 1955.
3. Н. Г. Ярославский, Ж. физ. химии, 22, 165, 1948.
4. В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 6, 673, 1958.
5. C. Rosenbaum, J. Walton, J. Amer. Chem. Soc., 52, 3568, 1930.
6. К. М. Анисимова, Диссертация, МИТХТ им. Ломоносова, 1947.
7. А. Н. Шидловская, Я. К. Сыркин, Тр. МИТХТ им. Ломоносова, стр. 3, 1948.
8. G. Briegleb. Z. phys. Chem., B 10, 205, 1930.

DIELECTRIC POLARIZATION OF MOLECULAR COMPOUNDS OF AROMATIC AMINES WITH NITROPHENOLS AND OF TRIETHYLAMINE AND PYRIDINE SYSTEMS WITH WATER

V. M. Kazakova and ***L. S. Fel'dshtein*** (*Moscow*)

Summary

The dielectric polarization of seven ternary systems of nitrophenols with various amines and of water with pyridine and triethylamine in benzene has been determined. A sharp difference has been found to exist between the abilities of aromatic and aliphatic amines to form hydrogen bonds. No stable hydrogen bonding takes place in the case of the systems picric acid with diphenylamine, aniline, and α-naphthylamine, and p-nitrophenol with diphenylamine and α-naphthylamine, the interaction being of a different nature, typical of molecular compounds of polynitrobenzenes with aromatic compounds and amines. Water exhibits weakly acid properties on reaction with amines.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНОВ И АНИОНОВ НА ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАСТВОРИТЕЛЯХ С МАЛОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ *

Е. Я. Горенбейн

Исследования весьма концентрированных растворов электролитов в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью показали, что при введении поправки на вязкость максимум молярной электропроводности с ростом концентрации в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью исчезает [1], а в растворителях с большой диэлектрической проницаемостью молярная электропроводность проходит через минимум [2]. Причем исправленная на вязкость молярная электропроводность с ростом концентрации увеличивается, достигая предельного значения, отвечающего индивидуальной расплавленной соли [3].

Исходя из представлений о структуре жидкости [4—6], мы объяснили уменьшение произведения $\mu\eta$ ** с ростом температуры для областей концентраций, где соблюдается закон уменьшения исправленной на вязкость молярной электропроводности с разбавлением [7], причины перемещения металлов в ряду напряжений в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью [8], отклонение экспериментально определенных числовых значений э. д. с. концентрационных цепей от теоретически рассчитанных в тех же средах [9].

Принимая во внимание, что как возрастание поляризации ионов, так и уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя должно привести к увеличению упорядоченности электролита в растворе, мы изучили влияние этих факторов на степень ассоциации электролитов в растворе. Опыты показали, что степень упорядоченности электролита увеличивается при замене в соли иона с меньшей поляризуемостью на ион с большей поляризуемостью в пределах одной и той же группы периодической системы [10]. Учитывая, что вязкость растворов зависит, главным образом, от взаимодействия частиц в растворе, следует ожидать, что все факторы, влияющие на увеличение степени упорядоченности электролита в растворе, должны и увеличивать вязкость этих растворов. Для проверки сказанного мы и предприняли настоящее исследование.

Экспериментальная часть

Системы $LiBr \cdot Al_2Br_6—C_6H_6$, $NaBr \cdot Al_2Br_6—C_6H_6$, $KBr \cdot Al_2Br_6—C_6H_6$. Наличие комплексных соединений $AlBr_3$ с бромидами щелочных металлов состава $LiBr \cdot Al_2Br_6$, $NaBr \cdot Al_2Br_6$ и $KBr \cdot Al_2Br_6$ установлено термическим анализом [11]. Эти соединения являются хорошими электролитами для растворителей с малой диэлектрической проницаемостью.

На рис. 1 представлена зависимость вязкости η растворов названных систем от разбавления φ (φ — объем раствора в миллилитрах, содержащий граммоль электролита) при 18°. Как видно из кривых этого рисунка,

---

* Работа доложена на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии.
** μ — молярная электропроводность, η — вязкость.

наибольшей вязкостью обладают растворы тех комплексных соединений, которые содержат катион калия, а наименьшей — катион лития. Следовательно, эти данные показывают, что при замене в соли катиона щелочного металла с большей поляризуемостью на катион щелочного металла с меньшей поляризуемостью вязкость бензольных растворов уменьшается, кроме того, с разбавлением разница в числовых значениях вязкости уменьшается.

Системы $LiBr \cdot Al_2Br_6 — C_2H_5Br$ и $NaBr \cdot Al_2Br_6 — C_2H_5Br$. С целью проверки влияния диэлектрической проницаемости растворителя на вязкость растворов и расширения экспериментального материала по изучению влияния поляризации ионов на вязкость, мы исследовали растворы $LiBr \cdot Al_2Br_6$ и $NaBr \cdot Al_2Br_6$ в бромистом этиле, диэлектрическая проницаемость которого равна 9,5 [12].

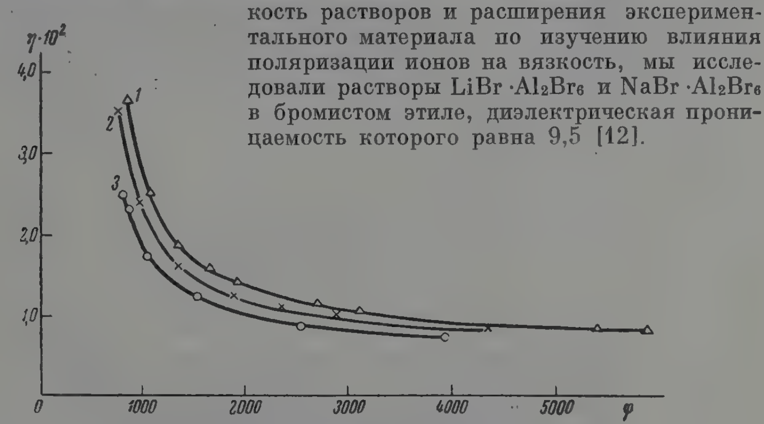


Рис. 1. Зависимость вязкости бензольных растворов: *1* — $KBr \cdot Al_2Br_6$; *2* — $NaBr \cdot Al_2Br_6$; *3* — $LiBr \cdot Al_2Br_6$ от разбавления при 18°

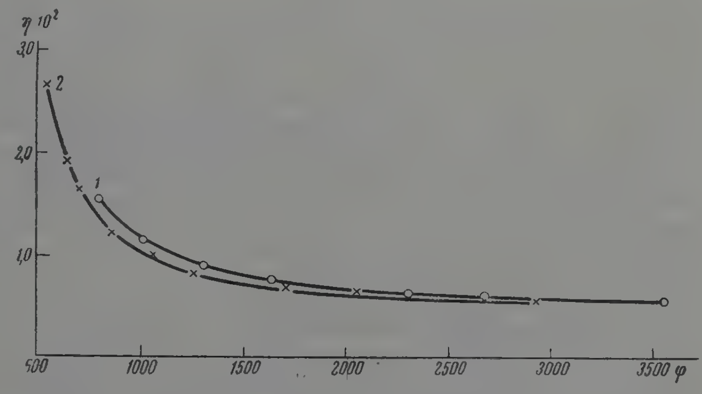


Рис. 2. Зависимость вязкости бромэтиловых растворов: *1* — $NaBr \cdot Al_2Br_6$ и *2* — $LiBr \cdot Al_2Br_6$ от разбавления при 18°

Кривые рис. 2 передают зависимость вязкости растворов этих комплексов от разбавления при 18°. Из рис. 2 видно, что в более концентрированной области вязкость растворов $NaBr \cdot Al_2Br_6$ в C_2H_5Br больше, нежели растворов $LiBr \cdot Al_2Br_6$, что согласуется с влиянием величин поляризации ионов на степень упорядоченности электролита в растворе. Совершенно другую картину мы наблюдаем для водных растворов хлоридов лития, натрия и калия. Вязкость этих растворов при одинаковых условиях в зависимости от природы катиона уменьшается от лития к калию: $\eta_{LiCl} > \eta_{NaCl} > \eta_{KCl}$ [13].

На рис. 3 приведены данные, показывающие влияние диэлектрической проницаемости растворителя на вязкость растворов $NaBr \cdot Al_2Br_6$ в бензоле и бромистом этиле, а на рис. 4 для растворов $LiBr \cdot Al_2Br_6$ в тех же растворителях при 18°. Как видно из кривых *1*, *2* рис. 3 и 4, вязкость бензольных растворов значительно выше вязкости растворов тех же электролитов в бромистом этиле. Однако это еще не дает основания утверждать, что большая вязкость бензольных растворов связана с возрастанием степени упорядоченности электролита в этом растворителе, вызванной меньшей диэлектрической проницаемостью, равной 2,23 [14]. Для того чтобы эти данные были сравнимы, необходимо учесть вязкость чистых растворителей. По-

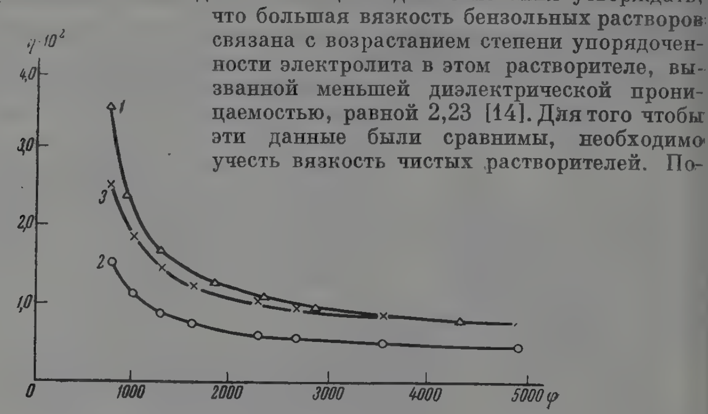


Рис. 3. Зависимость вязкости растворов $NaBr \cdot Al_2Br_6$ от разбавления при 18°: *1* — в бензоле, *2* — в бромистом этиле; *3* — вязкость растворов в бромистом этиле, приведенная к вязкости в бензоле

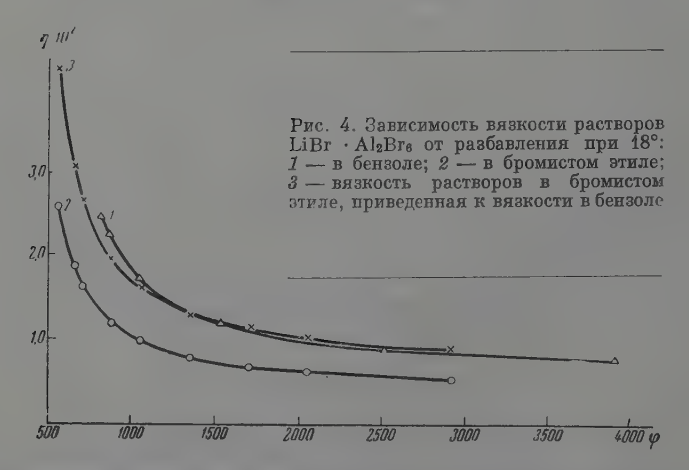


Рис. 4. Зависимость вязкости растворов $LiBr \cdot Al_2Br_6$ от разбавления при 18°: *1* — в бензоле; *2* — в бромистом этиле; *3* — вязкость растворов в бромистом этиле, приведенная к вязкости в бензоле

этому для приведения вязкости растворов к одному растворителю мы умножили числовые значения вязкости растворов $NaBr \cdot Al_2Br_6$ и $LiBr \cdot Al_2Br_6$ в бромистом этиле на отношение вязкости бензола и бромистого этила $\left(\eta = \eta p \frac{\eta_{C_6H_6}}{\eta_{C_2H_5Br}}\right)$ при той же температуре.

Полученные данные представлены на рис. 3 и 4 (кривые *3*). Сравнивая кривые *1* и *3*, мы видим, что вязкость бензольных растворов выше вязкости растворов тех же электролитов в бромистом этиле, приведенной к вязкости бензольных растворов. Наряду с этим следует отметить, что с разбавлением разница в числовых значениях вязкости уменьшается, и для

растворов $NaBr \cdot Al_2Br_6$ кривые *1* и *3* сливаются уже при $\varphi \approx 3500$ *мл*, а для растворов $LiBr \cdot Al_2Br_6$ — при $\varphi \approx 1500$ *мл*. Это, по-видимому, связано со степенью сольватации катионов лития и натрия. Бензол—неполярный растворитель, и можно полагать, что он или вовсе не сольватирует ионы или очень мало их сольватирует, а бромистый этил — полярный растворитель и, по всей вероятности, образует сольваты, что сказывается на величинах вязкости с разбавлением. Тот факт, что вязкость бензольных растворов выше, чем приведенная к бензольным растворам вязкость растворов $NaBr \cdot Al_2Br_6$ и $LiBr \cdot Al_2Br_6$ в C_2H_5Br, несомненно указывает на влияние степени упорядоченности электролитов в этих двух растворителях. Поскольку диэлектрическая проницаемость бензола и бромэтила различна, то и степень упорядоченности одного и того же электролита не одинакова, а следовательно и вязкость различна. В бензоле степень упорядоченности большая, и поэтому вязкость выше.

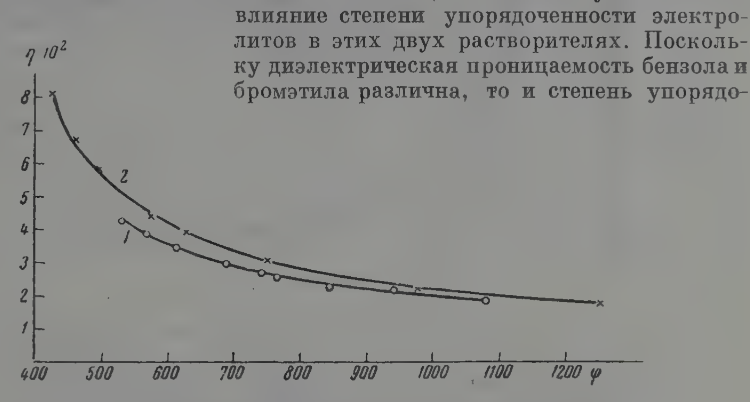


Рис. 5. Зависимость вязкости растворов ацетатов: *1* — натрия и *2* — калия в уксусной кислоте от разбавления при 50°

С и с т е м ы $CH_3COONa - CH_3COOH$ и $CH_3COOK - CH_3COOH$. В рассмотренных системах мы видели, что, чем больше поляризация катионов щелочных металлов, тем выше вязкость растворов комплексных соединений бромистого алюминия в бензоле и бромистом этиле; в водных растворах наблюдается противоположная зависимость [13]. Учитывая, что сравнение влияния природы катионов щелочных металлов, входящих в состав комплексных соединений, на вязкость растворов в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью и тех же катионов может вызвать сомнение, представляло интерес сравнить влияние простых катионов в составе простых солей на вязкость растворов уксусной кислоты, диэлектрическая проницаемость которой равна 6,29 [15]. Для этого мы воспользовались данными ранее опубликованной работы [16]. На рис. 5 представлена зависимость вязкости растворов ацетатов натрия (кривая *1*) и калия (кривая *2*) в уксусной кислоте от разбавления при 50°. Из рисунка видно, что большей вязкостью обладают растворы, содержащие катионы калия, что вполне согласуется с теми закономерностями, которые наблюдаются для бензольных и бромэтиловых растворов.

С и с т е м ы $N(C_2H_5)_4Br - CHCl_3$ и $N(C_2H_5)_4Br - CH_3COOH$. Вальден [17] широко исследовал галогениды тетразамещенных аммония, являющиеся бинарными электролитами для ряда неводных растворителей. Учитывая растворимость, мы остановились на указанных системах. Диэлектрическая проницаемость хлороформа равна 5,1 [14], а уксусной кислоты 6,29 [15]. Результаты исследования при 18° представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6, вязкость растворов $N(C_2H_5)_4Br$ в хлороформе (кривая *2*) значительно ниже вязкости растворов того же электролита в ук-

сусной кислоте (кривая *1*). Если же ввести поправку на вязкость чистых растворителей $\left(\eta_p \frac{\eta_{CH_3COOH}}{\eta_{CHCl_3}}\right)$, то кривые почти накладываются друг на друга (кривая *3*). Это дает основание утверждать, что в растворителях, в которых компоненты не образуют новых химических соединений, и при одинаковых диэлектрических проницаемостях степень упорядоченности электролита должна быть одинакова, в результате чего и значения вязкости этих растворов должны совпадать.

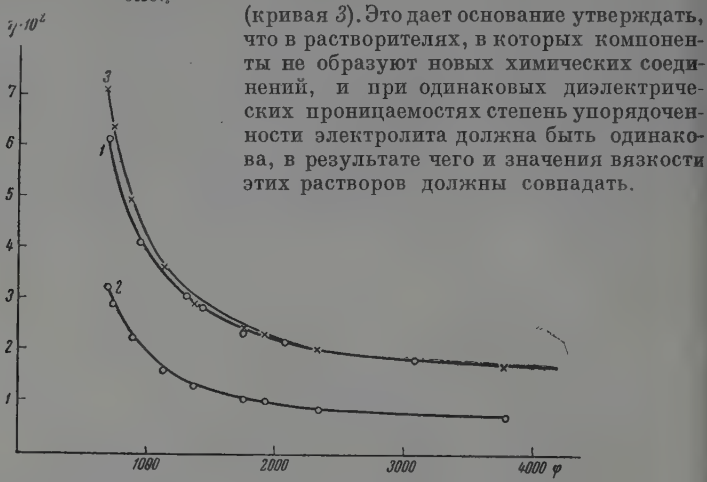


Рис. 6. Зависимость вязкости растворов $N(C_2H_5)_4Br$ от разбавления при 18°: *1* — в уксусной кислоте, *2* — в хлороформе; *3* — вязкость растворов в хлороформе, приведенная к вязкости в уксусной кислоте

Системы галогениды лития — CH_3COOH как растворитель. Результаты измерений вязкости галогенидов лития в уксусной кислоте при 25° представлены на рис. 7. Кривая *1* передает зависимость вязкости от разбавления для системы LJ — CH_3COOH, кривая *2* — системы LiiBr — CH_3COOH, а кривая *3* — системы LiCl — CH_3COOH *. Как видно из приведенных данных, наибольшей вязкостью, при прочих равных условиях, обладают растворы йодида лития, а наименьшей —

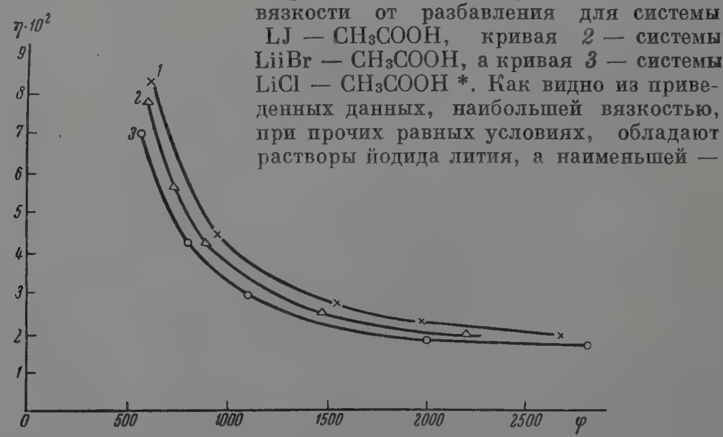


Рис. 7. Зависимость вязкости растворов галогенидов лития в уксусной кислоте от разбавления при 25°. *1* — LiJ — — CH_3COOH; *2* — LiBr — CH_3COOH; *3* — LiCl — CH_3COOH

растворы хлорида лития, тогда как в растворителях с большой диэлектрической проницаемостью наблюдается противоположная зависимость [18].

* Для построения кривой часть данных заимствована из диссертации Л. А. Которленко, 1955 г. Государственная публичная библиотека УССР, г. Киев.

Очевидно, что увеличение вязкости в исследованных нами растворах нельзя отнести за счет возрастания степени сольватации анионов, так как степень сольватации должна уменьшаться от иона хлора до иона йода, а вязкость наших растворов возрастает при переходе от хлор-иона к йод-иону. Это дает основание полагать, что в этих системах, как и в системах, содержащих катионы щелочных металлов, сказывается влияние степени упорядоченности электролита в растворе на величины вязкости этих растворов. С ростом поляризации ионов увеличивается степень упорядоченности электролита в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью, что и приводит к возрастанию вязкости растворов.

Количественная зависимость вязкости растворов электролитов от разбавления в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью. Увеличение степени упорядоченности приводит к возрастанию вязкости растворов электролитов. Этот факт легко может быть обнаружен для растворов электролитов в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью, так как в этих условиях облегчается взаимодействие ионов по законам формирования ионных решеток. В этих рас-

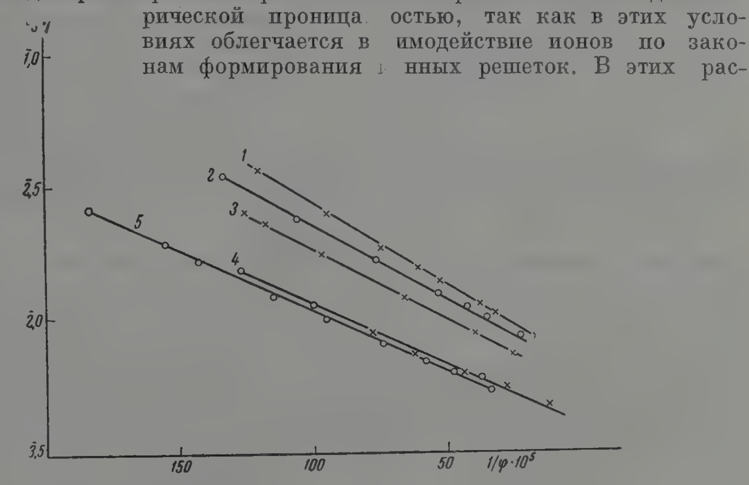


Рис. 8. Зависимость $\lg \eta$ растворов от $1/\varphi$ при 18°. *1* — $KBr \cdot Al_2Br_6 — C_6H_6$; *2* — $NaBr \cdot Al_2Br_6 \cdot C_6H_6$; *3* — $LiBr \cdot Al_2Br_6 — C_6H_6$; *4* — $NaBr \cdot Al_2Br_6 — C_2H_5Br$; *5* — $LiBr \cdot Al_2Br_6 — C_2H_5Br$

творителях легко обнаруживается влияние величин поляризации ионов на степень упорядоченности электролита, что нами показано при изучении влияния различных факторов на молекулярное состояние электролитов в растворе [10]. В основе всех рассмотренных явлений лежит молекулярное состояние электролита в растворе. По мере роста концентрации электролита степень его упорядоченности увеличивается, и наибольшая степень упорядоченности в жидкой фазе должна отвечать индивидуальному электролиту, находящемуся в жидком состоянии.

При рассмотрении влияния температуры на произведение $\mu\eta$ индивидуальных электролитов мы уже обращали внимание на то, что упорядоченность электролитов зависит как от температуры, так и от разбавления [7], разумеется, в разной степени.

Приведенный экспериментальный материал показывает, что вязкость растворов электролитов в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью находится в зависимости от степени упорядоченности солей в растворе.

Увеличение температуры уменьшает степень упорядоченности электролита. Для ионной жидкости это приводит к увеличению числа нейтраль-

ных ионных пар. Поэтому с ростом температуры произведение $\mu\eta$ индивидуальных солей уменьшается [7], но это произведение в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью или в весьма концентрированных растворах в растворителях с большой диэлектрической проницаемостью также уменьшается с разбавлением. Следовательно, в основе этого явления лежит одна и та же причина.

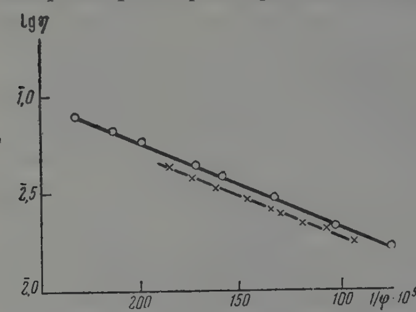


Рис. 9. Зависимость $\lg \eta$ растворов ацетатов: 0 — калия и × — натрия в уксусной кислоте от $\frac{1}{\varphi}$ при 50°.

На рис. 8 представлена зависимость $\lg \eta$ от $1/\varphi$ для растворов комплексных соединений бромистого алюминия с бромидами щелочных металлов в бензоле (кривые *1*, *2*, *3*) и бромэтиле (кривые *4* и *5*); на рис. 9 та же зависимость для растворов ацетатов калия (кривая *1*) и натрия (кривая *2*) в уксусной кислоте, а на рис. 10 — та же зависимость для растворов галогенидов лития в уксусной кислоте как растворителе. Кривая *1* относится к системе $LiJ - CH_3COOH$, *2* — к системе $LiBr - CH_3COOH$, а кривая *3* — к системе $LiCl - CH_3COOH$. Ход зависимости линейный, что вполне согласуется с уравнением

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{A}{\varphi} \tag{19}$$

Линейная зависимость $\lg \eta$ от $1/\varphi$, согласно нашим воззрениям, должна

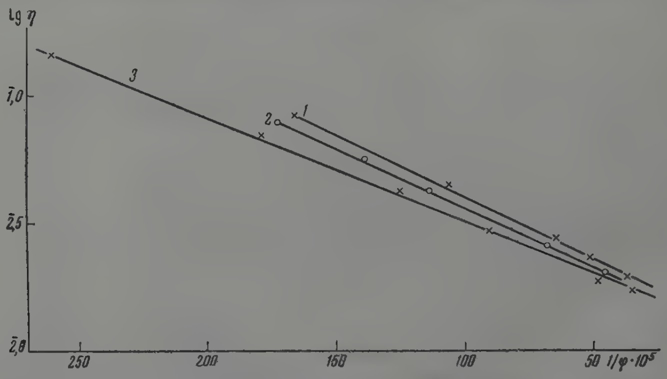


Рис. 10. Зависимость $\lg \eta$ растворов галогенидов лития в уксусной кислоте от $\frac{1}{\varphi}$ при 25°. *1* — $LiJ - CH_3COOH$; *2* — $LiBr - CH_3COOH$; *3* — $LiCl - CH_3COOH$

наблюдаться, начиная от индивидуального жидкого электролита, которому соответствует наивысшая упорядоченность по сравнению с системой электролит — диэлектрик (растворитель). На рис. 11 представлена зависимость $\lg \eta$ от $1/\varphi$ системы $SbBr_3 \cdot AlBr_3 - SnBr_4$ при 85°, по нашим данным [20]. Эта система исследовалась на полном интервале концентраций, начиная от индивидуального электролита $SbBr_3 \cdot AlBr_3$. Данные показывают, что линейная зависимость $\lg \eta$ от $1/\varphi$ берет свое начало от вязкости индивидуального электролита и сохраняется в довольно широком интервале концентраций.

Таким образом, экспоненциальная зависимость вязкости от разбавления довольно удовлетворительно охватывает экспериментальные данные

растворов электролитов в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью. По всей вероятности, эта закономерность должна наблюдаться и для весьма концентрированных растворов в растворителях с большой диэлектрической проницаемостью в той области концентраций,

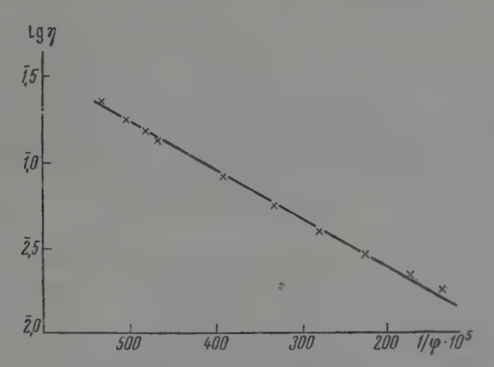


Рис. 11. Зависимость lg η растворов $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в $SnBr_4$ от $\frac{1}{\varphi}$ при 85°

для которой соблюдается закон уменьшения исправленной на вязкость молярной электропроводности с разбавлением.

Выводы

1. Чем больше поляризация иона в одной и той же группе периодической системы, тем выше вязкость растворов в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью.

2. С уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя вязкость растворов электролитов увеличивается. Вязкость растворов одного и того же электролита в двух растворителях с близкими величинами диэлектрической проницаемости при учете вязкости чистых растворителей почти одинакова.

3. Увеличение вязкости растворов электролитов в этих средах связано с возрастанием степени упорядоченности электролита под влиянием возрастания поляризации ионов и уменьшения диэлектрической проницаемости растворителя.

4. Зависимость вязкости растворов электролитов в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью от разбавления подчиняется уравнению $\eta = \eta_0 \exp\ (A/\varphi)$ (A — эмпирическая постоянная, φ — разбавление) в довольно широком интервале концентраций, начиная от индивидуального расплавленного электролита.

Украинская академия
сельскохозяйственных наук
Киев

Поступила
31.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Горенбейн, Зап. Ин-та химии АН УССР, 7, 213, 1940; Е. Я. Горенбейн и Г. А. Ридлер, Ж. общ. химии, 11, 1069, 1941; Е. Е. Горенбейн, Ж. физ. химии, 18, 518, 1944; 20, 881, 1946; Е. Я. Горенбейн, Е. Е. Крисс, Укр. хим. ж., 15, 390, 1949.
2. А. Н. Саханов, А. И. Рабинович, ЖРХО, 47, 859, 1915; А. И. Рабинович, Z. phys. Chem., 99, 338, 417, 1921; Тр. физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 4, 41, 1925; Е. Я. Горенбейн, Ж. общ. химии, 11, 925, 1941; Е. Я. Горенбейн и Ю. А. Бурштейн, Ж. общ. химии, 18, 1590, 1948; И. С. Бигич, Ж. общ. химии, 16, 1783, 1946; 18, 1409, 2059, 1948.
3. С. З. Штамова, Ж. общ. химии, 14, 225, 1940; А. И. Рабинович, Тр. Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 4, 41, 1925; Е. Я. Горенбейн, Ж. общ.

химии, 15, 720, 1945; 17, 873, 1947; Ж. физ. химии, 25, 1160, 1951; Е. Я. Горенбейн и Е. Е. Крисс, Ж. общ. химии, 21, 1387, 1951; Ж. физ. химии, 25, 791, 1951; 26, 346, 1952.
4. P. Walden, Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln, Dresden — Leipzig, 1923; С. И. Якубсон, И. Л. Кацнельсон, Электролитные неводные растворы, Изд-во АН УССР, Киев, 1941.
5. В. И. Данилов и И. В. Радченко, Ж. эксперим. и теор. физ., 7, 1158, 1937; В. И. Данилов и др., Строение и кристаллизация жидкости (Избр. статьи), Изд-во АН УССР, Киев, стр. 104, 136, 165, 178, 1956; М. Ф. Скрищевский, Докл. АН УССР, № 1, 62, 1956; Вопросы физики металлов и металловедения, Изд-во АН УССР, Киев, 1957, стр. 187, В. И. Данилов, А. М. Зубко, А. И. Данилова, Ж. эксперим. и теор. физ., 19, 243, 1949.
6. В. И. Данилов, Строение и физические свойства веществ в жидком состоянии (Материалы совещания), Изд-во Киевск. гос. ун-та, 1954, стр. 11.
7. Е. Я. Горенбейн, Ж. общ. химии, 18, 1427, 1948.
8. Е. Я. Горенбейн, Ж. общ. химии, 26, 2107, 1956.
9. Е. Я. Горенбейн и М. Л. Каплан, Укр. хим. ж., 17, 610, 1951; Ж. физ. химии, 24, 1816, 1953.
10. Е. Я. Горенбейн, Ж. неорган. химии, 2, 1025, 1957.
11. J. Kendall, E. D. Crittenden, H. K. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 45, 963, 1923.
12. Landolt-Börnstein, Tab. 1, 1023, 1923.
13. Справочник химика, т. 3, стр. 418. Госхимиздат, 1952.
14. Справочник химика, т. 1, стр. 856, Госхимиздат, 1951.
15. J. D'Ans und Lax, Tashenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, 1246, 1943.
16. Е. Я. Горенбейн и Е. Е. Крисс, Укр. хим. ж., 15, 390, 1949.
17. P. Walden, Electrochemie nichtwässerigen Lösungen, Leipzig, 1924.
18. Landolt-Börnstein, Tab. 1, 158, 160, 1923; F. Kenneth, H. Raikes, J. Chem. Soc., 1907, 1926; J. Grinnel, F. Holmes, J. Amer. Chem. Soc., 57, 2041, 1935.
19. Е. Я. Горенбейн, Укр. хим. ж., 25, 173, 1959.
20. Е. Я. Горенбейн, Ж. физ. химии, 25, 1160, 1951.

EFFECT OF THE CATION AND ANION SPECIES ON THE VISCOSITY OF ELECTROLYTE SOLUTIONS IN SOLVENTS WITH LOW DIELECTRIC CONSTANTS

E. Ya. Gorenbein (*Kiev*)

Summary

Modern theory of the liquid state has made it possible to explain a number of phenomena observed in electrolyte solutions with solvents of low DC and highly concentrated solutions with solvents of high DC. The viscosity of the solutions should depend upon the degree of ordering of the electrolyte in the solution. Inasmuch as the extent of polarization of the ions and the DC of the solvent affect the degree of ordering of the electrolyte in the solution, a study of the influence of these factors on the viscosity of the solutions enables one to evaluate the effect of the degree of ordering on the viscosity. An investigation has been made of the effect of alkali metal cations on the viscosity of benzene and ethyl bromide solutions of complex compounds of aluminum bromide, and sodium and potassium acetates and of Cl′, Br′ and I′ anions on the viscosity of acetic acid solutions. The experimental results completely confirmed the theory. It was found that increase in polarization of the ions for elements of the same group of the periodic system and decrease in the DC of the solvent leads to an increase in viscosity of the solutions in solvents with low DC. The dependence of the viscosity of the solution upon the dilution has been shown to be satisfactorily described by the equation $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{\varphi}\right)$ (A - empirical constant, φ - the dilution) over a rather broad range of concentrations.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 3

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ И ГИДРОГЕНОЛИЗА ТИОФЕНА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРОТЕКАНИИ НА КОБАЛЬТ-АЛЮМО-МОЛИБДЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

И. В. Калечиц и Инь Юань-гень

В предыдущей статье [1] была изучена кинетика гидрирования олефинов на кобальт-алюмо-молибденовом катализаторе — наиболее распространенном катализаторе гидроочистки. Так как в процессе гидроочистки гидрирование олефинов и гидрогенолиз сернистых соединений протекают одновременно, и важно затормозить первый процесс при максимальном ускорении второго, представлялось интересным изучить кинетику этих двух реакций при совместном протекании. Известные работы по кинетике гидрогенолиза сернистых соединений [2, 3] не связывались с гидрированием олефинов; к предмету настоящей статьи имеют отношение работы [4, 5]. Однако в работе [4] не учитывались влияние азотистых соединений и, как будет показано ниже, роль процессов диффузии, а в работе [5] без подробной кинетической обработки сообщается лишь о влиянии парциального давления водорода и объемной скорости подачи сырья на гидрогенолиз тиофена и гидрирование олефинов.

Экспериментальная часть

Катализатор, установка гидрирования и методика опытов описаны в [1]. Использовались три типа сырья — смесей гептанов и гептенов с содержанием 10, 20 и 36 % последних, к которым добавлялось желаемое количество тиофена. Остаточное содержание олефинов определялось бромид-броматным методом, а тиофена — ламповым способом или при помощи ультрафиолетовой спектрофотометрии [6]. Оба метода показали удовлетворительную сходимость между собой. Точность лампового метода 0,01% серы или 0,025% тиофена.

В специальном холостом опыте без катализатора с сырьем, содержащим 20% олефинов (45 *ата*, 425°), было установлено, что превращение олефинов за счет контакта со стенками реактора меньше погрешности анализа.

Кинетическая обработка данных опытов проводилась по дифференциальным кинетическим уравнениям (см. [1]). В уравнения дифференциальной скорости гидрирования олефинов:

$$v_о = k_1 p_о^{\alpha} p_п^{\beta} p_Н^{\gamma} p_т^{\delta} \qquad (1)$$

и гидрогенолиза тиофена

$$v_т = k_2 p_о^{\alpha'} p_п^{\beta'} p_Н^{\gamma'} p_т^{\delta'}, \qquad (2)$$

где $p_о$, $p_п$, $p_Н$ и $p_т$ означают соответственно парциальные давления олефинов, парафинов, водорода и тиофена, подставлялись экспериментальные данные, а показатели степеней α, β, γ и δ вычислялись совместным решением двух систем из пяти уравнений, составленных по методу наименьших квадратов.

Экспериментальные данные приведены в табл. 1. Для определения зависимости скоростей гидрирования олефинов и гидрогенолиза тиофена от температуры были проведены опыты при одном и том же давлении (12,3 *ата*). Большинство опытов проводилось с мелкозернистым катализатором, а три опыта — для выяснения роли диффузии — с таблетированным катализатором (табл. 2).

Таблица 1

Кинетика гидрирования олефинов и гидрогенолиза тиофена при их совместном присутствии
(катализатор $CoMoO_4—Al_2O_3$, 20—35 меш)

Давление, *ата*	Вес катализатора, *г*	Подача сырья, *моль/час*	Подача водорода, *моль/час*	Содержание в сырье, *моль, %*: олефинов	Содержание в сырье, *моль, %*: тиофена	Содержание в катализате, *моль, %*: олефинов	Содержание в катализате, *моль, %*: тиофена	Средние парциальные давления, *ата*: p_T	p_O	$p_П$	p_H	Скорость пре[вращения], *моль/час/г*: олефинов $v_O \cdot 10^4$	тиофена $v_T \cdot 1$[…]
						250°							
8,0	4,00	0,0937	0,106	19,69	0,596	17,44	0,524	0,0212	0,705	3,07	4,25	5,28	0,169
12,3	4,00	0,165	0,404	19,69	0,596	17,57	0,515	0,0198	0,666	2,89	8,70	8,75	0,335
12,3	4,00	0,171	0,346	19,69	0,596	17,30	0,501	0,0224	0,754	3,30	8,20	10,2	0,405
12,3	4,00	0,177	0,376	19,69	0,596	16,78	0,482	0,0213	0,720	3,21	8,33	12,9	0,505
12,3	4,00	0,169	0,411	19,69	0,596	16,76	0,499	0,0196	0,656	2,92	8,68	12,4	0,410
22,4	4,00	0,276	1,377	19,69	0,596	16,63	0,549	0,0215	0,682	3,05	18,66	21,1	0,325
48,2	4,00	0,338	4,236	19,69	0,596	14,65	0,542	0,0203	0,612	2,98	44,6	42,6	0,455
12,3	4,00	0,177	0,458	10,00	0,598	8,62	0,535	0,0195	0,320	3,09	8,85	6,10	0,279
13,3	4,00	0,178	0,283	36,31	0,593	33,39	0,575	0,0001	1,80	3,33	8,12	12,8	0,080
15,6	4,00	0,164	0,184	10,00	0,598	8,61	0,529	0,0416	0,688	6,67	8,23	5,70	0,282
37,7	4,00	0,308	0,364	10,00	0,598	9,09	0,560	0,1002	1,66	15,5	20,4	7,00	0,292
12,3	4,00	0,172	0,391	19,62	0,179	16,09	0,171	0,00660	0,674	3,10	8,52	15,2	0,034
12,3	4,00	0,180	0,411	19,58	1,832	17,67	1,556	0,0636	0,700	3,02	8,53	8,60	1,24
						375°							
8,0	0,305	0,122	0,134	19,69	0,596	18,23	0,321	0,0177	0,732	3,11	4,19	58,3	11,0
12,3	0,305	0,254	0,617	19,69	0,596	16,89	0,476	0,0192	0,658	2,92	8,68	233	10,0
12,3	0,305	0,263	0,660	19,69	0,596	17,92	0,459	0,0185	0,660	2,83	8,77	152	11,8
12,3	0,305	0,295	0,645	19,69	0,596	17,08	0,449	0,0202	0,710	3,14	8,39	252	14,2
12,3	0,305	0,185	0,420	20,24	0,596	17,18	0,491	0,0205	0,706	3,05	8,51	186	6,37
22,4	0,305	0,330	1,818	19,69	0,596	16,94	0,447	0,0180	0,632	2,80	19,0	298	16,1
48,2	0,305	0,575	8,376	20,24	0,596	16,17	0,485	0,0168	0,565	2,52	45,1	767	20,9
12,3	0,305	0,249	0,674	10,00	0,598	9,45	0,485	0,0180	0,322	2,98	8,97	44,9	9,23
13,3	0,305	0,295	0,471	36,31	0,593	33,87	0,454	0,0269	1,80	3,32	8,13	23,6	13,4
15,6	0,306	0,238	0,278	10,00	0,598	9,00	0,418	0,0368	0,688	6,51	8,39	78,1	14,0
33,7	0,305	0,434	0,477	10,00	0,598	8,31	0,380	0,0882	1,66	16,3	19,6	240	31,0
12,3	0,305	0,286	0,668	19,62	0,179	17,09	0,134	0,00579	0,679	3,02	8,59	237	4,23
12,3	0,305	0,318	0,690	19,58	1,832	18,13	1,508	0,0650	0,734	3,10	8,40	151	33,8

Таблица 2

Влияние температуры на скорость гидрирования олефинов и гидрогенолиз тиофена над катализатором $CoMoO_4 — Al_2O_3$

Температура, °C	Катализатор: количество, *г*	Катализатор: крупность	Средние парциальные давления, *ата*: p_T	p_O	$p_П$	p_H	Скорость реакции, *моль/час/г*: гидрирования олефинов, $v_O \cdot 10^3$	гидрогенолиза тиофена, $v_T \cdot 10^4$
475	0,305	↑	0,0202	0,734	3,09	8,45	49,8	60,2
473			0,0183	0,724	3,04	8,50	74,4	73,7
475			0,0180	0,720	3,03	8,52	50,8	54,2
424			0,0185	0,678	2,97	8,63	47,8	36,7
375			0,0192	0,658	2,92	8,68	23,3	10,0
374			0,0185	0,660	2,83	8,77	15,2	11,8
375			0,0202	0,710	3,14	8,39	25,2	14,2
375		20—35 меш	0,0205	0,706	3,05	8,51	18,6	6,37
330			0,0205	0,698	3,05	8,50	7,16	3,16
330	4,00		0,0210	0,704	3,15	8,40	8,72	3,15
285			0,0215	0,728	3,28	8,26	2,48	0,938
249			0,0198	0,666	2,89	8,70	0,875	0,335
250			0,0224	0,754	3,30	8,20	1,02	0,405
249			0,0213	0,720	3,21	8,33	1,29	0,505
249			0,0196	0,656	2,92	8,68	1,24	0,410
200		↓	0,0152	0,506	2,22	9,54	0,232	0,073
375	1,005	↑	0,0169	0,613	2,78	8,88	15,1	7,10
375		3,2×3,2 *мм*	0,0192	0,705	3,17	8,40	15,6	7,50
290		↓	0,0208	0,715	3,10	8,45	3,75	1,46

Средние относительные погрешности при определении величины константы скорости реакции гидрирования олефинов составили 10,7% при 250° и 24,0% при 375°, а реакции гидрогенолиза тиофена соответственно 33,8 и 14,8%. Эти погрешности не превышают обычно приводимых в литературе [7]. Несколько завышена погрешность величины k в уравнении гидрогенолиза тиофена при 250°, что объясняется относительно малым превращением его при этой температуре.

Как и в предыдущей статье [1], роль диффузии оценивалась по методам, описанным в обзорной статье Вейца и Пратера [8], принималась формула для вычисления модуля диффузии

$$\varphi = \frac{\rho^2 RT}{D^* p} rd, \tag{3}$$

где ρ — радиус частиц катализатора, R — универсальная газовая константа, T — абсолютная температура, D^* — эффективный коэффициент диффузии реагирующего вещества, d — плотность катализатора, p — парциальное давление.

При давлении 12,5 *ата* средний пробег молекул будет в несколько раз больше среднего радиуса пор катализатора (см. [1]). Эффективный коэффициент диффузии, считая, что имеет место диффузия кнудсеновского типа, будет

$$D^*_{\text{т}} = D^*_{\text{Н}} \left(\frac{M_{\text{Н}}}{M_{\text{т}}}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{298}\right)^{1/2}. \tag{4}$$

Подставляя величину $D^*_{\text{т}}$ в (3), получаем

$$\varphi = \frac{\rho^2 R}{D^*_{\text{Н}} p_{\text{т}}} \left(\frac{M_{\text{т}}}{M_{\text{Н}}}\right)^{1/2} \sqrt{298\,T}\, v_{\text{т}} d. \tag{5}$$

Так, например, для случая гидрогенолиза тиофена на таблетированном катализаторе (табл. 2, последние три опыта) имеем

$$\rho = 0{,}16\ \textit{см}; \quad D^*_{\text{Н}} = 0{,}0062\ \textit{см}^2/\textit{сек}; \quad p_{\text{т}} = 0{,}02\ \textit{ата};$$

$$M_{\text{т}} = 84;\ T = 648°\text{К};\ v_{\text{т}} = 0{,}00073\ \textit{моль час}^{-1}\textit{г}^{-1};\ d = 0{,}75\ \textit{г/см}^3.$$

Подставляя эти величины в формулу (5), получаем $\varphi = 7{,}15$, что по графику $\eta \equiv f(\varphi)$ соответствует $\eta = 0{,}62$. Следовательно, фактор диффузии в данном случае играет существенную роль, и наблюдаемая скорость реакции составляет лишь 62% скорости, достижимой при устранении диффузии.

Обсуждение результатов

Обработка данных таблицы дает следующие уравнения скоростей гидрирования олефинов и гидрогенолиза тиофена при их совместном превращении:

$$v_{\text{о}} = 1{,}42 \cdot 10^{-4} p_{\text{о}}^{0{,}51} p_{\text{Н}}^{0{,}87} / p_{\text{т}}^{0{,}28} p_{\text{п}}^{0{,}68}\ (250°); \tag{6}$$

$$v_{\text{т}} = 1{,}05 \cdot 10^{-2} p_{\text{т}}^{1{,}53} p_{\text{Н}}^{0{,}32} / p_{\text{о}}^{1{,}05} p_{\text{п}}^{1{,}05}\ (250°); \tag{7}$$

$$v_{\text{о}} = 2{,}67 \cdot 10^{-3} p_{\text{о}}^{1{,}06} p_{\text{Н}}^{0{,}94} / p_{\text{т}}^{0{,}21} p_{\text{п}}^{0{,}61}\ (375°); \tag{8}$$

$$v_{\text{т}} = 2{,}3 \cdot 10^{-2} p_{\text{т}}^{0{,}84} p_{\text{Н}}^{0{,}29} / p_{\text{п}}^{0{,}35}\ (375°). \tag{6}$$

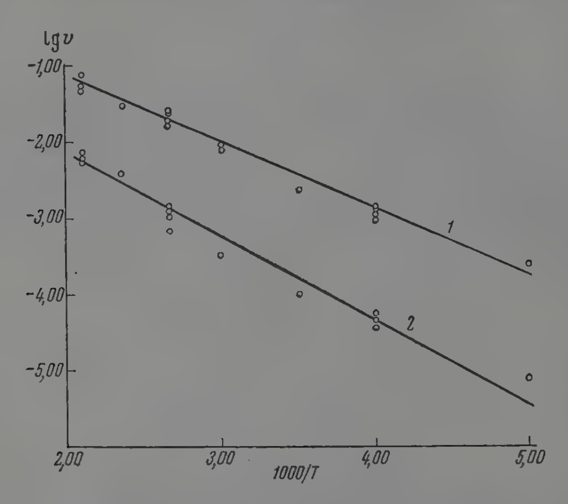
В уравнении (9) в знаменателе опущена величина $p_{\text{о}}^{0{,}04}$, так как показатель степени лежит в пределах ошибки опыта, а сама величина близка

к единице. Сопоставление уравнений (6)—(9) с уравнениями скоростей гидрирования олефинов в отсутствие тиофена [1]:

$$v_0 = 3{,}46 \cdot 10^{-5} p_{\text{о}}^{0,39} p_{\text{Н}}^{1,02} / p_{\text{п}}^{0,31} (250°); \quad (10)$$

$$v_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-3} p_{\text{о}}^{0,62} p_{\text{Н}}^{1,06} / p_{\text{п}}^{0,49} (375); \quad (11)$$

показывает, что тиофен влияет на гидрирование олефинов, а олефины (кроме 375°) влияют на гидрогенолиз тиофена. Очевидно, что при их совместном превращении имеется сложный процесс с конкуренцией реагентов.



Зависимость скоростей от температуры 1 — гидрогенолиза тиофена и 2 — гидрирования олефинов

Влияние температуры на гидрирование олефинов и гидрогенолиз тиофена иллюстрируется рисунком, составленным по данным табл. 2, полученным с катализатором крупностью 20—35 меш. Прямолинейный характер зависимости и расчет величин φ и η доказывает отсутствие диффузионных ограничений для обеих реакций. Однако при применении таблетированного катализатора 3,2 × 3,2 *мм* реакция, как указано выше, ограничивается диффузией. В табл. 3 приводятся значения фактора диффузии η, вычисленные различными методами.

Данные табл. 3 показывают, что в случае таблетированного катализатора диффузия играет уже существенную роль. Вообще, используя наши данные и критерии эффекта диффузии [8], можно ориентировочно подсчитать, что для таблетированного катализатора с размером таблеток

Таблица 3

Зависимость диффузии от крупности катализатора

Крупность катализатора	Фактор диффузии η, метод расчета			
	гидрирование олефинов, расчет по уравнению, аналогичному (5) в [1]	гидрирование олефинов, расчет по методу треугольника [8]	гидрогенолиз тиофена, расчет по уравнению (5)	гидрогенолиз тиофена, расчет по методу треугольника [8]
20—35 меш	1,00	0,924	1,00	0,975
3,2×3,2 *мм*	0,90	0,897	0,62	0,695

3,2 × 3,2 *мм* реакция гидрирования олефинов переходит в диффузионную область выше 346°, а реакция гидрогенолиза тиофена выше 278°. Это хорошо согласуется и с уменьшением величин кажущихся энергий активации (табл. 4).

Когда реакции гидрирования олефинов и гидрогенолиза тиофена протекают в кинетической области (рисунок), зависимости их скоростей от температуры различаются весьма незначительно. Следовательно, варьирование температуры не может дать существенного результата в смысле обеспечения селективности. Участие парциальных давлений как тиофена, так и олефинов в уравнениях (6) — (8) свидетельствует о конкуренции этих двух реакций, что следует интерпретировать протеканием их на одних и тех же центрах; это согласуется с влиянием температуры (рисунок).

Таблица 4

Зависимость кажущейся энергии активации от крупности катализатора (*ккал/моль*)

Крупность катализатора	Гидрирование олефинов	Гидрогенолиз тиофена
20—35 меш	14,5	17,5
3,2×3,2 *мм*	12,0	13,7

Однако Хаммар [4] на основании изучения кинетики гидрирования олефинов и гидрогенолиза сернистых соединений сланцевого бензина пришел к выводу, что эти реакции не влияют друг на друга и проходят на разных активных центрах. Поэтому, по мнению Хаммара, можно обеспечить селективность гидрогенолиза. Хаммаром предложены уравнения скоростей реакций, выведенные на основе уравнения адсорбции Лэнгмюра:

$$r_{\text{о}} = \frac{k_1 a_{\text{о}} a_{\text{H}}}{(1 + k_{\text{о}} a_{\text{о}} + a_{\text{п}} k_{\text{п}})^n}, \qquad n = 1 \text{ или } 2; \tag{12}$$

$$r_{\text{т}} = \frac{k_2 a_{\text{S}} a_{\text{H}}}{(1 + a_{H_2S} k_{H_2S})^n}, \qquad n = 1 \text{ или } 2 \tag{13}$$

где $a_{\text{о}}$, a_{H}, $a_{\text{п}}$, a_{S}, a_{H_2S} соответственно означают активности олефинов, водорода, парафинов, сернистых соединений и сероводорода, а $k_{\text{о}}$, $k_{\text{п}}$, k_{H_2S}— соответствующие константы адсорбционного равновесия. Однако Хаммар изменял только объемную скорость, а это часто может дать несколько кривых и несколько уравнений, особенно, если условия варьировались в небольших пределах [9]. В самом деле, если по данным Хаммара построить график зависимости $\lg a_{\text{о}}$ от объемной скорости, получается прямая линия, что можно было бы интерпретировать как подчинение скорости реакции классическому уравнению для мономолекулярных нетормозящихся реакций. Кроме того, Хаммар не учитывал роли диффузии, хотя применял таблетированный катализатор (величину η вычислить невозможно, так как не приведен размер таблеток), не варьировал отношения количеств олефинов и сернистых соединений. Поэтому вывод Хаммара [4] о двух родах активных центров и независимости реакций гидрирования и гидрогенолиза не может считаться доказанным.

Сопоставляя сравнимые между собой данные по скорости гидрирования олефинов в отсутствие тиофена [1] и в его присутствии (табл. 1), можно отметить, что при 250° величины $r_{\text{о}}$ без тиофена меньше, чем в присутствии тиофена, а при 375° больше. Это указывает на то, что даже при низкой температуре происходит определенное изменение характера активных центров в присутствии тиофена. С повышением же температуры, очевидно, увеличиваются скорости обеих реакций, и тиофен начинает тормозить превращение олефинов.

Кроме того, существенно отметить, что в присутствии тиофена уменьшается кажущаяся энергия активации гидрирования олефинов (14,5 *ккал/моль* против 22,2 [1]), а показатели степеней в уравнениях (6)

и (8) отличны от таковых в уравнениях (10) и (11). В уравнениях (6) и (8) показатели степеней $p_{\text{Н}}$ и $p_{\text{п}}$ значительно различаются между собой, в то время как в уравнениях (10) и (11) они близки, что и служит доказательством их аналогии с кинетическим уравнением Квана [10], предполагающим хемосорбцию водорода контролирующей ступенью всего процесса гидрирования [1]. Следовательно, в присутствии тиофена хемосорбция водорода уже не является контролирующей ступенью.

Все отмеченные различия в кинетике гидрирования олефинов в присутствии тиофена и без него нельзя объяснить влиянием тиофена как такового; наоборот, он должен бы во всех случаях тормозить гидрирование олефинов, занимая часть активной поверхности и потребляя водород, нужный для обеих реакций.

Нам представляется, что присутствие тиофена изменяет активные центры катализатора, окислы превращаются (вероятно, частично, в наиболее активных участках поверхности) в сульфиды, а гидрирующая активность последних, как известно, выше. За счет этого легко хемосорбирующиеся на поверхности олефины приобретают способность взаимодействовать с молекулярным водородом. Скорость гидрирования возрастает, и понижается кажущаяся энергия активации. Однако при подъеме температуры одновременно усиливается и гидрогенолиз. Тиофен может конкурировать с олефинами за счет вытеснения их с поверхности и за счет потребления адсорбированного на поверхности водорода. Поэтому, хотя скорость гидрирования олефинов в присутствии тиофена при 375° много выше, чем при 250°, она несколько меньше, чем без тиофена, несмотря на то, что в последнем случае реакция протекает на неактивированном серой катализаторе. Сопоставление уравнений (6) и (8) с различными вариантами механизма гидрирования по Квану [10] приводит к единственной аналогии, подтверждающей развитую гипотезу. Предположим, что в последовательности элементарных актов:

$$C_7H_{14} \rightarrow C_7H^*_{14*}; \tag{14}$$

$$C_7H^*_{14*} + H_2 \rightarrow C_7H^*_{16*}; \tag{15}$$

$$C_7H^*_{16*} \rightarrow C_7H_{16}; \tag{16}$$

наиболее медленной является ступень (15). По [10]

$$\frac{-dp_{\text{о}}}{dt} = k'\theta_{\text{о}}^{\beta} p_{\text{Н}}, \tag{17}$$

а

$$\theta_{\text{о}} = \left(\frac{p_{\text{о}}}{p_{\text{п}}}\right)^{1/n} \theta_{\text{т}}^{-\tau} \theta_{\text{п}}^{-\sigma}. \tag{18}$$

Здесь $\theta_{\text{о}}$, $\theta_{\text{т}}$ и $\theta_{\text{п}}$ — доли поверхности, занятые соответственно олефинами, тиофеном и парафинами, а k', β, $p_{\text{п}}$, τ и σ — константы. Подставляя (18) в (17) и группируя константы, получим

$$-\frac{dp_{\text{о}}}{dt} = kp_{\text{Н}} p_{\text{о}}^{\beta/n} p_{\text{т}}^{-\tau'} p_{\text{п}}^{\sigma'}. \tag{19}$$

Тип уравнения (19) подобен уравнениям (6) и (8), что можно считать свидетельством в пользу предположения о поверхностной реакции олефина с водородом, как наиболее медленной стадии процесса.

Из уравнений (6) — (9) можно также вывести уравнения зависимости селективности от условий процесса.

Введем обозначения: π — общее давление (*ата*); n — молекулярное отношение водорода к маслу; $c_о$, $c_т$ — доли молекул олефинов и тиофена в общем числе молекул (без водорода).

По уравнению материального баланса

$$\frac{dc_о}{dc_т} = \frac{v_о}{v_т}. \tag{20}$$

Подставляя значения $v_о$ и $v_т$ из уравнений (6) — (9) и вводя принятые обозначения, получим

$$\frac{dc_о}{dc_т} = \frac{k_о}{k_т} \frac{c_о^{1,56}(1-c_о)^{2,37} n^{0,55}}{c_т^{1,78}} \left(\frac{\pi}{n+1}\right)^{0,70} \quad (250°); \tag{21}$$

$$\frac{dc_о}{dc_т} = \frac{k'_о}{k'_т} \frac{c_о^{1,06} n^{0,65}}{c_т^{1,05}(1-c_о)^{0,26}} \left(\frac{\pi}{n+1}\right)^{0,36} \quad (375°). \tag{22}$$

При 250° превращение тиофена слишком мало, и анализ уравнения (21) ничего не даст. Анализ уравнения (22) показывает, что селективность прямо пропорциональна величине $(\pi/n+1)^{0,65}$. Это значит, что, при прочих равных условиях, если мы хотим увеличить селективность в 4 раза (например, с 1,0 до 0,25), то давление должно быть уменьшено примерно в 50 раз. Очевидно, что это нереально, так как в вакууме процесс протекать не будет вообще. Аналогичные рассуждения можно сделать и в отношении варьирования величины n. Выше, по данным рисунка, было показано, что и варьирование температуры не может дать существенного эффекта. Следовательно, анализ кинетики совместного превращения олефинов и тиофена показывает, что варьированием условий нельзя обеспечить достаточно полное превращение тиофена без существенного гидрирования олефинов. Для улучшения селективности необходимо тормозить ступень (15) добавками к катализатору, которые понижали бы гидрирующую активность последнего.

Выводы

1. Изучена кинетика совместного гидрирования олефинов и гидрогенолиза тиофена на катализаторе $CoMoO_4$— Al_2O_3 с широким варьированием условий проведения процесса. Выведены дифференциальные кинетические уравнения реакций гидрирования и гидрогенолиза при 250 и 375°.

$$v_о = k_1 \cdot p_о^{0,5} \cdot p_Н^{0,9} / p_т^{0,3} \cdot p_п^{0,7}; \qquad v_т = k_2 \cdot \text{[illegible]} \cdot p_Н^{0,3} / p_о \cdot p_п \qquad (250°);$$

$$v_о = k_3 p_о \cdot p_Н / p_т^{0,2} \cdot p_п^{0,6}; \qquad v_т = k_4 \cdot p_т^{0,8} \cdot p_Н^{0,3} / p_п^{0,4} \qquad (375°).$$

Энергия активации реакции гидрирования в интервале 200—475° составляет 14,5 *ккал/моль*, гидрогенолиза — 17,5 *ккал/моль*.

2. Определена роль диффузионных ограничений в ходе обеих реакций. Показано, что в случаях мелко раздробленного катализатора диффузия не влияет на скорость реакции, но в случае таблетированного катализатора имеют место диффузионные ограничения, которые раньше и сильнее сказываются на скорости гидрогенолиза, чем на скорости гидрирования. Поэтому в промышленной практике важно учитывать роль диффузии.

3. Анализ кинетических закономерностей показывает, что в присутствии тиофена более вероятно взаимодействие олефинов не с хемосорбированным водородом, а с молекулярным, что и является контролирующим этапом.

Академия наук СССР
Восточно-сибирский филиал
Академия наук КНР
Институт нефти

Поступила
6.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Калечиц и Инь Юань-гень, Ж. физ. химии 35, 129, 1960.
2. H. Hoog, J. Inst. Petrol, 36, 738, 1950.
3. W. A. Wilson, W. F. Voreck, R. N. Malo, Industr and Engng Chem., 49, 657, 1957.
4. C. G. B. Hammar, Proc. 3rd Wold Petr. Congr., 4, 295, 1951.
5. F. W. Kirsch, H. Heineman, D. H. Stevenson, Industr. and Engng Chem., 49, 646, 1957.
6. Инь Юань-гень, Тр. Восточно-Сибирского филиала АН СССР, Сер. хим., вып. 26, 98, 1959.
7. S. Weller, J. Amer. Inst. Chem. Engrs., 2, 59, 1956.
8. P. B. Weisz, C. D. Prater, Advances Catal., 6, 144, 1954.
9. C. D. Prater, R. M. Lago, Advances Catal., 8, 294 1956.
10. T. Kwan, J. Phys. Chem., 60, 1033, 1956.

KINETICS OF SIMULTANEOUS OLEFIN HYDROGENATION AND THIOPHENE HYDROGENOLYSIS OVER A $CoMoO_4 - Al_2O_3$ CATALYST

I. V. Kalechits and *In Yuen-ken* (*Irkutsk, Dalien*)

Summary

Simultaneous olefin hydrogenation and thiophene hydrogenolysis have been investigated at various temperatures and partial pressures of the components. The differential kinetic equations of both hydrogenation and hydrogenolysis contain the partial pressures of all the components, viz., olefin, paraffin, thiophene and hydrogen. The activation energies were found to be 14.5 cal/mole for hydrogenation and 17.5 cal/mole for hydrogenolysis (in both cases over the temperature range 200—475° C). Analysis of the kinetic data according to the concept of T. Kwan shows the olefins more likely to react with molecular than chemisorbed hydrogen. This is thereate controlling step of the reaction. It is probably the reason for the lower value of the activation energy of olefin hydrogenation in the presence than in the absence of thiophene (22.2 cal/mole). The part played by diffusion has also been investigated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТЬЮ ГЕРМАНИЯ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДЫ

В. С. Сотников и А. С. Белановский

В работах [1—4] было показано, что поверхность германия может адсорбировать кислород, пары воды, а также пары бензола, толуола, этилового и метилового спиртов и других органических растворителей.

В работе [5] даны краткие сведения об адсорбции поверхностью германия ионов Na^{24}, Ca^{45} и Fe^{59} при травлении в перекиси водорода.

Однако в литературе отсутствуют сведения об адсорбции ионов металлов из воды в процессе промывки германия. Исследование этого вопроса представляет большой интерес, так как при современном производстве германия и германиевых транзисторов вода используется на последней стадии очистки поверхности от различных загрязнений.

В настоящей работе изучалась адсорбция из водных растворов ионов фосфора, меди, серебра, сурьмы и золота при помощи их радиоактивных изотопов: P^{32}, Cu^{64}, Ag^{110}, Sb^{124}, In^{114} и Au^{198}. Работа проводилась на шлифованных пластинках (образцах) германия размером 3 × 3 × 0,25 *мм*, нарезанных в плоскости [111] с удельным сопротивлением 15 Ω *см*. Методика работы подробно описана в литературе [6].

Экспериментальная часть

Образцы германия после травления в перекиси водорода подсушивались на фильтровальной бумаге для удаления остатков перекиси и помещались в бидистиллат, в котором предварительно растворялся радиоактивный изотоп соответствующего элемента. Образцы выдерживались в растворе при 100° в течение 5 мин., после чего вынимались из раствора, вновь подсушивались и помещались в счетную установку для измерения их активности. Методом, указанным в [6], определялось число адсорбированных атомов на квадратном сантиметре поверхности образца.

Полученные результаты приведены в таблице.

Адсорбция поверхностью германия из водных растворов ионов фосфора, меди, серебра, индия, золота

Элемент	Концентрация элемента в растворе. объемн. %	$n_0, \frac{ат}{см^2}$
Фосфор	$6,10 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{16}$
Медь	$9,90 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{18}$
Серебро	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$3,84 \cdot 10^{17}$
Индий	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{17}$
Золото	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{16}$
Сурьма	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{17}$

Для меди, золота и сурьмы была изучена адсорбция в зависимости от их концентрации в водном растворе (рис. 1).

Для меди, индия и фосфора были сняты кривые зависимости адсорбции от времени, в течение которого образцы германия находились в растворе при 100° (рис. 2—4). В работе было показано, что адсорбированные поверхностью германия медь, серебро, индий и золото практически не удаляются с поверхности при многократной обработке образцов кипящим бидистиллатом.

Обсуждение результатов

При адсорбции поверхностью германия ионов металлов из воды могут иметь место два наиболее вероятных механизма адсорбции: 1) выделение металлов на поверхности в элементарном состоянии; 2) адсорбция металлов в ионном состоянии.

Для элементов с положительным электрохимическим потенциалом следует отдать предпочтение первому из этих механизмов. Однако для выделения металла в элементарном состоянии, кроме соответствующего электрохимического потенциала, необходимо, чтобы ионы могли получать электроны с поверхности германия.

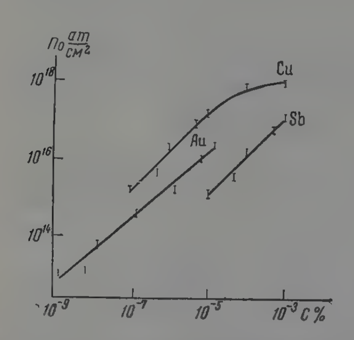


Рис. 1. Адсорбция поверхностью германия золота, меди и сурьмы в зависимости от концентрации их в водном растворе при 100° ($t = 5$ мин.)

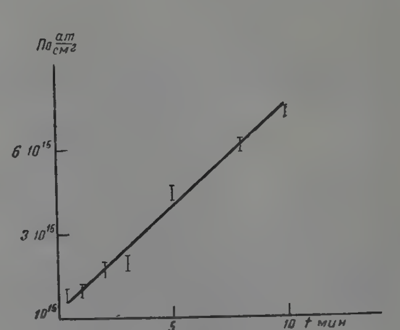


Рис. 2. Адсорбция поверхностью германия меди из водного раствора ($c = 5 \cdot 10^{-7}$ %) в зависимости от времени при 100°

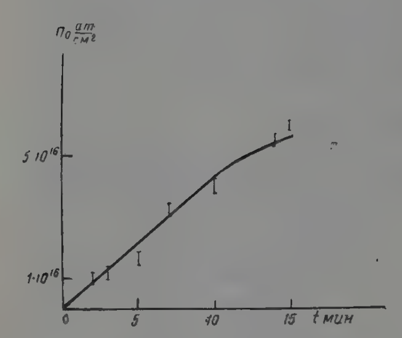


Рис. 3. Адсорбция поверхностью германия фосфора из водного раствора ($c = 6 \cdot 10^{-2}$%) в зависимости от времени при 100°

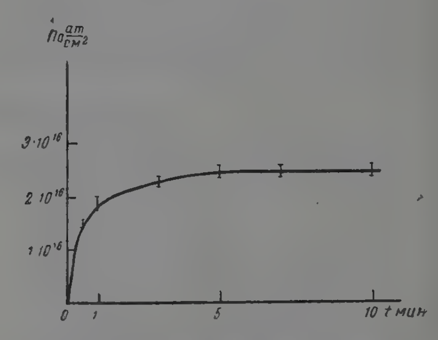


Рис. 4. Адсорбция поверхностью германия индия из водного раствора ($c = 5 \cdot 10^{-3}$%) в зависимости от времени при 100°

Источниками электронов могут быть германий или моноокись германия, но отнюдь не двуокись германия, так как в последней германий находится в наивысшем валентном состоянии.

После травления в перекиси водорода германий окисляется преимущественно до GeO_2 и в меньшей степени до GeO.

Известно, что благодаря наличию химической связи на поверхности, поверхностные соединения обладают химическими свойствами, характерными для обычных объемных соединений с соответствующими функциональными группами.

Исходя из этого мы проводим ниже аналогию в строении поверхностных и объемных соединений германия в водном растворе.

Как известно, кристаллическую структуру германия, обусловленную ковалентными связями его внешних электронов, можно изобразить сле-

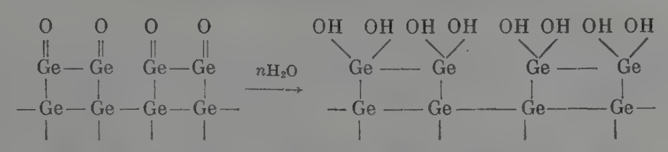
дующим образом:

```
   |     |     |
— Ge — Ge — Ge —
   |     |     |
— Ge — Ge — Ge —
   |     |     |
```

При окислении германия в водном растворе до моноокиси поверхностные атомы отдают по два электрона по реакции:

$$Ge + H_2O \rightarrow GeO + 2H^+ + 2e \qquad (1)$$

после чего поверхность германия приобретает следующую структуру:



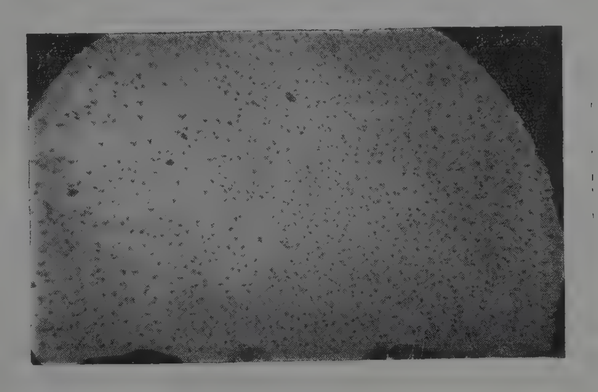


Рис. 5. Микрофотография поверхности германия с адсорбированной медью (× 3500)

т. е. наряду с окислением поверхности германия до моноокиси одновременно происходит процесс гидратации, который можно сопоставить с гидратацией элементарной моноокиси германия:

$$\underset{Ge}{\overset{O}{\|}} \xrightarrow{H_2O} \overset{OH\ OH}{\diagdown\!\diagup}\!\!\!\!\!\underset{Ge}{} \quad (H_2GeO_2).$$

Производные двухвалентного германия ($GeO \cdot H_2O$) являются сильными восстановителями, поэтому моноокись германия (в особенности, как показали наши опыты, гидратированная) довольно заметно окисляется до двуокиси по реакции:

$$GeO + H_2O \rightarrow GeO_2 + 2H^+ + 2e \qquad (2)$$

Поверхность германия гидратируется по аналогии с гидратацией двуокиси германия:

$$O{=}Ge{=}O \xrightarrow{H_2O} (OH)_2Ge{=}O \quad (H_2GeO_3)$$

Одновременно происходит процесс окисления следующего слоя решетки германия до моноокиси по следующей схеме:

```
OH OH      OH OH      OH OH      OH OH
  \ /        \ /        \ /        \ /
  Ge — O — Ge          Ge — O — Ge
   |         |          |          |
   O         O          O          O
   |         |          |          |
— Ge — O — Ge ——————— Ge — O — Ge —
   |         |          |          |
— Ge ——————— Ge ——————— Ge ——————— Ge —
```

Гидратированная двуокись германия хорошо растворима в воде и поэтому разряд ионов металлов на поверхности германия происходит по реакции:

$$GeO + H_2O + Cu^{++} \rightarrow GeO_2 + 2H^+ + Cu \qquad (3)$$

Для подтверждения предлагаемого нами механизма адсорбции была получена моноокись германия. С помощью радиоактивного изотопа Au^{198} было показано, что в присутствии $AuCl_3$ моноокись германия, находящаяся в водном растворе, мгновенно окисляется до двуокиси германия, а золото выделяется из раствора в элементарном состоянии, причем в количестве, строго соответствующем количеству атомов германия, находящихся в растворе.

Было также показано, что при добавлении к водному раствору $CuSO_4$ моноокиси германия происходит быстрое выделение элементарной меди и растворение двуокиси германия. В осадке меди методом спектрального анализа германий был обнаружен в количестве, меньшем $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Ионы, лишившись по вышеуказанным реакциям заряда, оседают на поверхности германия в виде атомов металла, что приводит к возникновению множества короткозамкнутых через германий гальванических элементов. Дальнейший процесс адсорбции можно рассматривать как процесс в короткозамкнутом элементе, в котором роль более положительного электрода играет выделившийся металл.

Кроме того, не исключена возможность, что имеет место и реакция (1).

Выделение металлов из водного раствора при низких концентрациях на отдельных участках поверхности германия хорошо заметно на фотографиях, полученных с помощью электронного микроскопа (рис. 5).

Выводы

1. Показано, что поверхность германия адсорбирует из водных растворов ионы фосфора, меди, серебра, индия, сурьмы и золота.

2. Величины адсорбции составляют 10^{16}—10^{18} *ат./см²* поверхности германия при содержании указанных примесей в растворе 10^{-5}—$10^{-2}\%$.

3. Высказано предположение о возможном механизме адсорбции ионов некоторых металлов из водных растворов.

Поступила
12.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Clark, Phys. Rev., 91, 765, 1953.
2. J. Law, J. Phys. Chem., 59, 67, 1955.
3. S. Eriksen, H. Statz, J. Appl. Phys., 28, 1, 1957.
4. В. Ляшенко, И. Степко, Изв. АН СССР, физ. серия, 16, № 2, 1952.
5. Н. Кулешов, А. Наумова, Ж. физ. химии, 32, 62, 1958.
6. В. Сотников, А. Белановский, Ж. физ. химии, 34, 2110, 1960.

ADSORPTION OF SOME METAL IONS FROM WATER ON A GERMANIUM SURFACE

V. S. Sotnikov* and *A. S. Belanovskii (*Moscow*)

Summary

It has been shown that germanium adsorbs phosphorus, copper, silver, indium antimony and gold ions from their aqueous solutions. The adsorption attains a value of 10^{16}—10^{18} at/cm² of germanium surface when the above metals are in concentrations of 10^{-5}—$10^{-2}\%$ in solution. An assumption has been made as to the possible mechanism of the adsorption ions of some metals from solution.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 3

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

III. КОБАЛЬТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

А. Б. Шейнин, В. А. Зиновьев и В. Л. Хейфец

В предыдущей статье [1] были изложены результаты определений тока обмена i_0 и коэффициента α для кобальтового электрода в растворе сульфата кобальта, полученные при помощи осциллографической методики, описанной ранее [2]. В настоящей работе излагаются результаты аналогичных измерений в хлоридных растворах и в сульфатных растворах с добавками галоидных ионов.

Экспериментальная часть

Конструкция измерительной ячейки и техника эксперимента не отличались от описанных в [1]. Применявшиеся реактивы подвергались тщательной очистке. Все измерения проводились при 25°.

Кобальтовый электрод в растворах хлорида кобальта. Осциллограммы выключения анодно поляризующего тока обрабатывались так же, как и в случае сернокислых растворов [1]. При построении графика в координатах ($\lg|d\Delta\varphi/d\tau|$, $\Delta\varphi$) точки, как правило, хорошо ложились на прямую линию, из которой определялся ток обмена i_0 и коэффициент α.

Таблица 1

Ток обмена кобальта и коэффициент α в растворах $CoCl_2$

N	$i_0 \cdot 10^7$, А/см²	α
0,1	2,8	0,46
0,5	4,2	0,48
1,0	6,8	0,53
2,0	8,4	0,50

Полученные значения для растворов различной нормальности N приведены в табл. 1. Величины коэффициентов активности $\gamma\ CoCl_2$ взяты из [3].

Из табл. 1 видно, что с изменением концентрации коэффициент α остается практически постоянным; колебания не выходят за пределы погрешностей эксперимента. Ток обмена закономерно растет с концентрацией. Зависимость i_0 от активности a представлена на рис. 1 в логарифмических координатах. Отклонения экспериментальных точек от прямой линии лежат в пределах ошибок измерений. Тангенс угла наклона прямой, равный, согласно [4], $(1 - \alpha)$, составляет 0,45, откуда $\alpha = 0{,}55$. Это значение мало отличается от найденного независимым путем из осциллограмм выключения.

В табл. 2 проведено сопоставление величин α и i_0 для кобальтового электрода в хлоридных и сульфатных растворах.

Отметим, кстати, что значение i_0 для $2N$ $CoCl_2$ близко к величине, найденной В. Л. Хейфецем, С. Е. Вайсбурдом и Н. М. Кожевниковой при помощи совершенно независимого метода радиоактивных изотопов [5]. Этот факт служит надежным доказательством правильности обоих методов и достоверности полученных значений токов обмена.

Из табл. 2 видно, что и коэффициент α и ток обмена в хлоридных растворах меньше, чем в сульфатных. Если произвести сравнение для растворов с одинаковыми активностями (а не концентрациями), то разница в величинах тока обмена будет еще больше. Этот факт весьма любопытен. Если бы имела место простая адсорбция ионов хлора на поверхности кобальта (как это неоднократно наблюдалось на ртути [6]), то создавался бы отрицательный ψ_1-потенциал, который должен был бы ускорить электродную реакцию, т. е. увеличивать ток обмена. Данные табл. 2 указывают, однако, на противоположный эффект: ионы хлора тормозят электродную реакцию (уменьшают ток обмена).

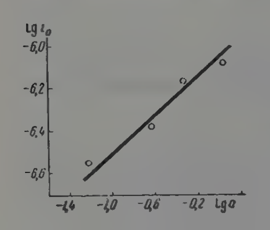


Рис. 1. Зависимость $\lg i_0$ от $\lg a$ в растворах $CoCl_2$

Тормозящее действие галоидных ионов в случае реакций на твердых электродах уже отмечалось З. А. Иофа [7, 8] в работах по исследованию кинетики растворения железа в кислотах. Им было показано, что добавки небольшого количества галоидных ионов резко уменьшают скорость растворения железа в серной кислоте, причем эффект усиливается по ряду Cl' — Br' — J'. Опыты по определению количества адсорбированного йода, проводившиеся при помощи радиоактивного изотопа J^{127} [9], показали, что количество адсорбированного йода недостаточно для образования монослоя и что, следовательно, эффект торможения электродных реакций галоидными ионами нельзя объяснить образованием фазовых соединений на поверхности растворяющегося металла. Было высказано предположение, что эффект торможения связан с химическим взаимодействием галоидных ионов с поверхностью металла, приводящим к сдвигу потенциала точки нулевого заряда металла в положительную сторону.

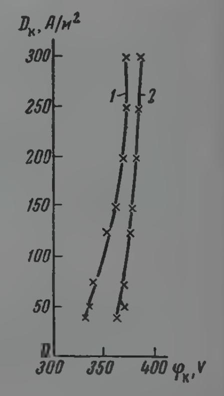


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые кобальтового электрода в сульфатных и хлоридных растворах (по данным [10]): *1* — $CoCl_2$; *2* — $CoSO_4$

Можно думать, что в случае кобальтового электрода тормозящее действие галоидных ионов имеет ту же природу, что и в случае саморастворения железа.

Представляет интерес сопоставление полученных данных о поведении кобальтового электрода в растворах $CoSO_4$ и $CoCl_2$ с катодными поляризационными кривыми кобальта в тех же растворах, изученными С. М. Чернобровом и Н. П. Колониной [10]. Как видно из рис. 2, катодные поляризационные кривые в растворах $CoSO_4$ имеют более крутой ход, чем в растворах $CoCl_2$ [10], что вполне согласуется с установленным в настоящей работе фактом уменьшения коэффициента α при переходе от растворов $CoSO_4$ к растворам $CoCl_2$. Далее, из рис. 2 видно, что из сернокислых растворов ($N = 3{,}5$) кобальт осаждается при более отрицательных потенциалах, чем из солянокислых растворов такой же концентрации. Это, казалось бы, должно соответствовать большей величине тока обмена кобальта в растворах $CoCl_2$ по сравнению с растворами $CoSO_4$. Однако, если принять во внимание, что коэффициент активности Co^{2+} в 3,5 N $CoCl_2$ примерно в 20 раз больше, чем в 3,5 N $CoSO_4$ [3], то приходится прийти к обратному выводу. Равновесный потенциал кобальта (учитывая

коэффициенты активности) в растворе $CoCl_2$ должен быть на 40 mV положительнее, чем в растворе $CoSO_4$. Разность потенциалов осаждения кобальта из растворов $CoCl_2$ и $CoSO_4$ не превышает 20 mV (рис 2). Таким образом, перенапряжение выделения кобальта в случае сульфатных растворов не больше, а меньше, чем в случае хлоридных растворов. Этот факт находится в полном соответствии с приведенными в табл. 2 величинами токов обмена.

Стандартная (соответствующая $a = 1$) величина тока обмена кобальта в хлоридных растворах равна $8 \cdot 10^{-7}$ А/*см*².

Кобальтовый электрод в растворах сульфата кобальта с добавками галоидных ионов. Установленный в предыдущем разделе факт торможения электродных процессов на кобальте ионами хлора побудил нас предпринять серию опытов по исследованию влияния добавок галоидных ионов на электрохимическое поведение кобальта в 2 *N* растворе $CoSO_4$. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Таблица 2

Коэффициент α и ток обмена для кобальтового электрода в хлоридных и сульфатных растворах

Раствор	α	i_0, А/*см*²
$CoCl_2$, 2*N*	0,50	$8{,}4 \cdot 10^{-7}$
$CoSO_4$, 2*N*	0,65	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$

Данные табл. 3 подтверждают тот факт, что галоидные ионы тормозят электродные процессы на кобальте. Тормозящее действие ионов Cl′ увеличивается с их концентрацией. Эффект, вызываемый ионами J′, значительно больше, чем эффект, вызываемый ионами Cl′.

Эти закономерности аналогичны обнаруженным в уже упоминавшейся работе З. А. Иофа [7].

Как было отмечено в [1], при равновесном потенциале поверхность кобальтового электрода заряжена положительно по отношению к раствору. Химическое взаимодействие галоидных ионов с поверхностью кобальта, частично или полностью нейтрализуя ее положительный заряд, уменьшает скачок потенциала в ионном двойном слое (или даже меняет его знак), что ведет к торможению электродных процессов ионизации и разряда кобальта.

Таблица 3

Влияние добавок на электрохимическое поведение кобальта в сульфатных растворах

Раствор	α	$i_0 \cdot 10^7$, А/*см*²
2*N* $CoSO_4$	0,65	130
2*N* $CoSO_4$ + 0,002*N* $CoCl_2$	0,60	52
2*N* $CoSO_4$ + 0,02*N* $CoCl_2$	0,50	11
2*N* $CoSO_4$ + 0,2*N* $CoCl_2$	0,30	4,8
2*N* $CoSO_4$ + 0,02*N* KJ	0,11	1,0

Обращает на себя внимание тот факт, что добавка 0,2 *N* $CoCl_2$ к 2*N* $CoSO_4$ снижает ток обмена сильнее, чем полная замена сульфата хлоридом. Таким образом, кривая зависимости i_0 от концентрации Cl′-ионов в смешанном хлоридно-сульфатном растворе проходит через минимум. По-видимому, сказывается, с одной стороны, тормозящее влияние ионов Cl′, с другой стороны — увеличение активности ионов Co^{2+} при замене $CoSO_4$ на $CoCl_2$. При больших концентрациях Cl′-ионов последний эффект оказывается более значительным.

Особо следует остановиться на характере изменения коэффициента α под действим добавок галоидных ионов. Из табл. 3 видно, что при введении галоидных ионов величина α уменьшается, причем особенно сильное влияние оказывает добавка KJ. В настоящее время еще трудно судить о причинах этого явления. Можно, однако, отметить следующее. В работе [7] было установлено, что в случае растворения железа в серной кислоте добавки галоидных ионов вызывают смещение стационарного потенциала в сторону отрицательных значений. Это свидетельствует о том, что добав-

ки галоидных ионов тормозят катодный процесс выделения водорода силь нее, чем анодный процесс растворения железа.

Отмеченное нами уменьшение коэффициента α при введении галоидных ионов свидетельствует об аналогичном явлении. Уменьшение α означает большее увеличение поляризуемости кобальтового электрода в случае катодной поляризации. чем в случае анодной поляризации. Таким образом и в нашем случае добавки галоидных ионов оказывают более сильное вли яние на катодный процесс, чем на анодный. По-видимому, механизмы тор можения в случае саморастворения железа и в случае разряда-ионизации кобальта имеют ряд общих черт.

Выводы

1. На основании осциллографических измерений показано, что кине тика электрохимических реакций разряда и ионизации кобальта в раство рах хлорида кобальта подчиняется уравнениям теории замедленного раз ряда.

2. Из осциллограмм выключения анодно поляризующего тока опреде лены величины тока обмена и коэффициента α в ра творах хлорида кобальта различной концентрации. Коэффициент α близок к 0,5, стандартная вели чина тока обмена составляет $8 \cdot 10^{-7}$ А/*см*².

3. Показано, что обнаруженные различия в электрохимическом пове дении кобальта в сульфатных и хлоридных растворах находятся в со ответствии с данными обычных поляризационных измерений.

4. Установлено тормозящее действие добавок галоидных ионов на скорость разряда-ионизации кобальта в сульфатных растворах, причем ион J′ оказывает более сильное действие, чем ион Cl′. Указаны возможные причины этого явления.

Институт никелевой, кобальтовой
и оловянной промышленности
Ленинград

Поступила
28. IV. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Зиновьев, А. Б. Шейнин, В. Л. Хейфец, Ж. физ. химии, 34, 98 1960.
2. В. Л. Хейфец, А. Б. Шейнин, Ж. физ. химии, 33, 1945, 1959.
3. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Trans. Faraday Soc., 45, 612, 1949.
4. В. Л. Хейфец, Н. Е. Полякова, Ж. прикл. химии, 22, 801, 1949.
5. С. Е. Вайсбурд, Н. М. Кожевникова, В. Л. Хейфец, Ж. прикл химии, 32, 2507, 1959.
6. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
7. З. А. Иофа. Вестн. МГУ, № 2, 139, 1956.
8. З. А. Иофа, Л. А. Медведева, Докл. АН СССР, 69, 213, 1949.
9. З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, Докл. АН СССР, 91, 1159, 1953
10. С. М. Чернобров, Н. П. Колонина. Тр. Ин-та «Гипроникель», вып. 1 150, 1958.

OSCILLOGRAPHIC STUDIES OF THE KINETICS OF ELECTRODE PROCESSES. III. COBALT ELECTRODE IN SOLUTIONS OF VARIOUS COMPOSITION

***A. B. Sheinin, V. A. Zinov'ev* and *V. L. Kheifets* (*Leningrad*)**

Summary

Based on oscillographic measurements it has been shown that the kinetics of the elec trochemical processes of discharge and ionization of cobalt in cobalt chloride solution obey the equations of slow discharge theory. From the oscillograms of the break in th anodic polarization current the values of the exchange current and of the constant α fo cobalt chloride solutions of various concentration have been determined. The value of was found to be close to 0.5 and the standard value of the exchange current 8.10^{-7} *A*/cm Differences in the electrochemical behavior of cobalt in sulfate and chloride solutions hav been shown to be in accord with the results of ordinary polarization measurements. Halo gen ions were found to have a retarding effect on the discharge-ionization rate of co balt in sulfate solutions. The I^- ion exerted a stronger effect than the Cl^- ion.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

К ТЕОРИИ ЖИДКОСТНОЙ ТЕРМОДИФФУЗИОННОЙ ДЕЛИТЕЛЬНОЙ КОЛОНКИ

А. Н. Мурин

О степени приближения теории жидкостной делительной колонки. Теория концентрирования слабых растворов при помощи делительной колонки Клузиуса [1] была дана Дебаем [2].

В стационарном состоянии распределение концентраций n по высоте y определяется уравнением:

$$n(y) = n(0)\,e^{\alpha p y/a}, \tag{1}$$

где

$$\alpha = \frac{q/120}{1+\frac{q^2}{10080}};\ q = \frac{\beta g \rho \Delta T}{6\mu D}a^3;\ p = \frac{D'\Delta T}{D}.$$

Здесь β — коэффициент объемного расширения раствора; g — 980 *см/сек*²; ρ — плотность раствора; μ — коэффициент вязкости; D' — коэффициент термической, D — коэффициент обычной диффузии растворенного вещества; a — расстояние между горячей и холодной стенками делительной колонки, а ΔT — разность температур между ними.

Результат, полученный Дебаем, верен при единственном предположении

$$\frac{D'\Delta T}{D} \ll 1.$$

Общее выражение для переноса растворенного вещества было дано автором настоящей статьи [3], и независимо Де-Гроотом [4]. Под переносом при этом подразумевается величина

$$\tau = B\int_0^a nv\,dx,$$

где aB — площадь поперечного сечения рабочей части колонки, $v = v(x)$ — конвекционная скорость, ось x направлена от холодной к горячей стенке.

Как автор, так и Де-Гроот, пользуясь методом расчета, данным Ферри, Джонсом и Онзагером [5] для случая газовой термодиффузионной колонки, показали, что

$$\tau = Hn - K\frac{dn}{dy}, \tag{2}$$

где

$$H = \frac{\beta g \rho\,(\Delta T)^2}{6!\,\mu}\frac{D'}{D}a^3B;$$

$$K = K_D + K_C;\ K_D = aBD, \tag{3}$$

$$K_C = \frac{(\beta\rho g\Delta T)^2}{9!\,\mu^2 D}a^7B.$$

В стационарном состоянии $\tau = 0$ и

$$n = n(0)\, e^{(H/K)y}, \tag{4}$$

т. е. получается результат, который совпадает, если подставить для H и K их значения (3); с данным Дебаем [1].

Отметим, что, пользуясь методом Ферри, Джонсона и Онзагера, мы делаем следующие допущения.

1. Процесс концентрирования носит квазистационарный характер.

2. Величина $\partial^2 n / \partial x \partial y = 0$.

3. При вычислении коэффициента K сначала не учитывается эффект продольной диффузии в направлении оси трубки y и вызываемый этим перенос $K_D \frac{\partial n}{\partial y}$ вводится дополнительно по принципу суперпозиции ($K = K_C + K_D$), что не обосновано.

Вирц показал [6], что величину H, т. е. перенос растворенного вещества в начале опыта ($\partial n/\partial y = 0$) можно вычислить при том же единственном, что и в теории Дебая, предположении: $D' \Delta T/D \ll 1$. Результат, полученный Вирцем, совпадает с нашим [3].

Если принять для переноса растворенного вещества весьма общее выражение $\tau = Hn - K \frac{dn}{dy}$, то мы необходимо приходим к следующему выводу: значения величин H и H/K, по существу, даны Вирцем и Дебаем и притом при одном единственном предположении малости безразмерного параметра $D' \Delta T/D$; так как значения этих величин совпадают с полученными нами по методу Ферри, Джонсона, Онзагера, то ясно, что выражения (2) и (3), данные нами для переноса, верны при условии $D' \Delta T/D \ll 1$, т. е. при $\Delta T \ll D/D'$. Таким образом, становится совершенно ясным физический смысл допущений, сделанных при выводе (2), (3).

Отметим, что вывод уравнения переноса в газовой термодиффузионной делительной колонке, свободный от допущений, сделанных Ферри, Джонсоном и Онзагером, был дан Бэрдином [7], который также показал, что указанные авторы пренебрегают величинами порядка $\alpha \Delta T/T$ (α — постоянная термической диффузии). Так как при переходе от теории газовой к теории жидкостной трубки следует заменить величину α/T коэффициентом Соре — D'/D, то результаты Бэрдина и наш взаимно подтверждают друг друга.

О возможном объяснении так называемого «эффекта шайб». Д. Г. Алхазовым, А. Н. Муриным и А. П. Ратнером, в свое время было установлено [8], что вблизи концов рабочей части жидкостной делительной колонки стационарное распределение концентраций заметно отклоняется от предсказываемого теорией [см. уравнение (1)]. Концы делительной колонки, если можно так выразиться, концентрируют аномально сильно. Поэтому авторы [8] разделили рабочее пространство делительной колонки на ряд коротких секций при помощи выступов на внутреннем цилиндре делительной колонки («шайбы»). Таким образом, число «концов» колонки было увеличено, что вызвало сильное возрастание величины предельного концентрирования.

Концевой эффект, наблюдаемый также в газовой делительной колонке, очевидно, связан с изменением распределения конвекционных скоростей, температур и концентраций у концов трубки.

Нам кажется возможным приписать наблюденный эффект возникновению вихрей в потоке, т. е. турбулентности у концов трубки. В делительной колонке движутся навстречу друг другу два потока различной плотности. Граница раздела этих потоков, находящаяся в состоянии покоя, легко теряет устойчивость и является исходным пунктом для образования турбулентных вихрей. Возникшие вихри тормозят поток и препят-

ствуют переходу всей массы жидкости в турбулентный режим, вследствие чего турбулентная часть потока ограничивается более или менее узкой областью вблизи границы раздела. Область, захваченная вихревым движением, представляет собой своего рода «короткое замыкание» для переноса вещества, количества движения и тепла, другими словами, градиенты концентрации и температур в указанной области весьма малы. Поэтому при расчете процесса концентрирования раствора в делительной колонке мы можем мысленно исключить область турбулентности и считать, что возникновение вихрей просто приводит к уменьшению эффективного зазора между стенками трубки.

Для делительной колонки число Рейнольдса может быть определено формулой $R = \bar{v}\rho a/\mu$, где $\bar{v}$ — среднее значение величины конвекционной скорости. Подставляя для средней скорости ее значение, данное Дебаем [2], мы получаем

$$R = \frac{\beta\rho^2 g \Delta T a^3}{6 \cdot 64 \mu^2}.$$

Полагая, что вполне реально,

$$\mu \approx 0,5 \cdot 10^{-2}; \quad \beta \approx 2 \cdot 10^{-3}; \quad \rho \approx 1; \quad \Delta T \approx 80°; \quad a \approx 0,5 \cdot 10^{-1} \text{ см},$$

будем иметь

$$R \approx 2.$$

Онзагер и Ватсон [9] при помощи газовой колонки плоского типа экспериментально показали, что самопроизвольная турбулентность по всей длине колонки начинается при $R = 25$.

Однако быстрое затухание каких-либо возмущений, вызванных неправильностью в колонке концами, «шайбами» и т. п., может быть обеспечено только при значениях, значительно меньших критического. Таким образом, в делительных колонках с достаточно широким зазором (~0,5 *мм*) возникновение турбулентности у концов трубки и изменение величины эффективного расстояния между стенками является весьма вероятным. Интересно отметить, что в опытах [8] ясно выраженный эффект у обоих концов колонки наблюдался для колонки с большим зазором ($a = 0,5$ *мм*). При меньших зазорах ($a = 0,3$ *мм*) эффект усиленного концентрирования наблюдался лишь у нижнего конца колонки. В этом случае он может, однако, быть объяснен просто увеличением концентрации раствора внизу колонки, так как коэффициент Соре при этом заметно возрастает.

В опытах, проведенных совместно с Э. Герлингом по разделению смеси $Ar + CO_2$ в газовой трубке с «оптимальной» геометрией, эффект шайб тоже практически не наблюдался.

Выводы

1. Показано, что теория термодиффузионного концентрирования растворов, развитая Дебаем [2], де-Гроотом [4] и автором [3], верна при единственном предположении малости безразмерного параметра $D' \Delta T/D$.

2. Наблюденный ранее Д. Г. Алхазовым, А. П. Ратнером и автором [8] эффект усиленного концентрирования раствора на концах термодиффузионной делительной колонки обусловлен возникновением турбулентности и связанным с этим изменением эффективного расстояния между стенками трубки.

Поступила
17.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Clusius, G. Dickel, Z. phys. Chem., 44, 397, 1939.
2. P. Debye, Ann. Physik, 36, 284, 1939.
3. А. Н. Мурин, Докл. АН СССР, 41, 305, 1943.
4. S. de Groot, L'effet Soret, Amsterdam, 1945.
5. W. Furry, R. C. Jones, L. Onsager, Phys. Rev., 55, 1083, 1939.
6. J. Hiby, K. Wirtz, Phys. Z., 41, 77, 1940.
7. J. Bardeem, Phys. Rev., 58, 94, 1940.
8. Д. Г. Алхазов, А. Н. Мурин, А. П. Ратнер, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 1, 3, 1943.
9. L. Onsager, W. Watson, Phys. Rev., 56, 474, 1939.

THEORY OF THE THERMODIFFUSION COLUMN FOR THE SEPARATION OF LIQUIDS

A. N. Murin *(Leningrad)*

Summary

The theory of thermodiffusional concentration of solutions developed by Debye [2] De-Groot [4] and the author [3] has been shown to hold if the only assumption be made that the dimensionless group $\frac{D'\Delta T}{D}$ is small. The increased enrichment of the solution at the ends of the thermodiffusional separating column observed earlier by Alkhazov, Ratner and the author [8] is due to the development of turbulency and the resultant change in the effective distance between the walls of the tube.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 3

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИНИТРОФЕНИЛМЕТИЛНИТРОАМИНА (ТЕТРИЛ)

Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис и Л. П. Смирнов

Большинство работ, посвященных изучению термического разложения взрывчатых веществ, ограничено получением суммарных кинетических закономерностей газовыделения или потери в весе образца разлагающегося взрывчатого вещества. На основании количественных характеристик и вида макрокинетических закономерностей обычно делаются выводы о термической стабильности взрывчатого вещества и характере протекания процесса распада. В связи с тем, что разложение взрывчатого вещества представляет собой сложный химический процесс, включающий большое число различных элементарных актов, попытки трактовки механизма распада только на основании внешнего вида кинетических кривых обычно не дают однозначных результатов.

В литературе приводятся отрывочные данные о составе газообразных продуктов при разложении некоторых взрывчатых веществ, сведения о составе конденсированной фазы исчерпываются единственным указанием на то, что одним из продуктов реакции термического разложения тетрила является пикриновая кислота [1]. Между тем для суждения о механизме сложного процесса в первую очередь необходимо изучить состав продуктов реакции при различных степенях превращения исходного вещества и роль этих продуктов в реакции.

В связи с этим нами было предпринято изучение кинетики реакции термического разложения тетрила с детальным анализом продуктов распада. Тетрил является удобным объектом изучения процесса термического распада, потому что его разложение происходит с заметной скоростью при относительно низких температурах, а тринитрофенильная группировка при этом в значительной степени остается незатронутой [2].

Экспериментальная часть

Изучение кинетики газовыделения. Изучение кинетики газовыделения и определение состава газообразных продуктов реакции проводилось на вакуумной стеклянной установке (рис. 1). Нарастание давления в реакционном сосуде измерялось компенсационным методом. Двуокись углерода определялась поглощением в 33%-ном растворе KOH, окись азота поглощалась подкисленным насыщенным раствором $FeSO_4$, окись углерода — аммиачным раствором Cu_2Cl_2 с последующей промывкой от аммиака 10%-ным раствором H_2SO_4. Водород определяли сжиганием над платиновой спиралью в присутствии избытка воздуха. Двуокись азота перемораживалась в ловушку и оттитровывалась 0,1 N раствором NaOH.

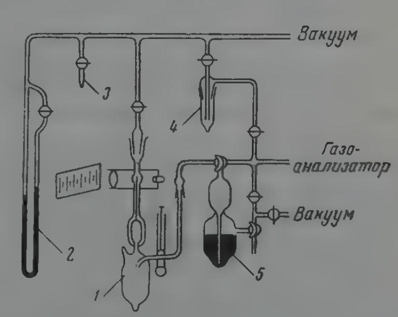


Рис. 1. Схема кинетической установки: *1* — реакционный сосуд; *2* — ртутный манометр; *3* — капилляр; *4* — ловушка; *5* — ртутный насос

Вследствие того, что летучие продукты распада влияют на кинетику разложения тетрила [3], в этой работе изучение суммарной кинетики газовыделения и действия добавок продуктов реакции на скорость разложения проводилось при постоянном объеме реакционного сосуда ($\sim$78 *см*^{3}) и постоянной навеске вещества ($\sim$ 0,1 *г*).

На рис. 2 приведены кинетические кривые газовыделения, полученные при 140,3—164,9°.

По уравнению автокаталитической кинетики с учетом изменения объема конденсированной фазы [4]:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 (1 - \eta) + k_2 \frac{\alpha (1 - \mu) \eta (1 - \eta)}{1 - \mu\eta},$$

были рассчитаны величины k_1 и $k_2\alpha (1 - \mu)$. Значения этих величин при $m/V = 1,3$ *мг/см*^{3} приведены в табл. 1.

Общее выражение для констант скорости имеет вид:

$$k_1 = 10^{16} e^{-40000/RT} \text{ сек.}^{-1};$$

$$k_{2\,\text{эфф}} = k_2\alpha (1 - \mu) = 10^{14,5} e^{-35\,500/RT} \text{ сек.}^{-1}.$$

В большинстве опытов с анализом газовой фазы навеска тетрила была равна 0,4 *г*, а объем реакционного сосуда — 130 *см*^{3}. В опытах 1, 3 и 4 (табл. 2) с целью получения достаточного для анализа количества газа навеска была увеличена до 0,8 *г* и объем реакционного сосуда до 240 *см*^{3}. Сравнение кинетических кривых для навесок 0,4 и 0,8 *г* показало, что изменение начального веса вещества в этих пределах практически не сказывается на ходе реакции.

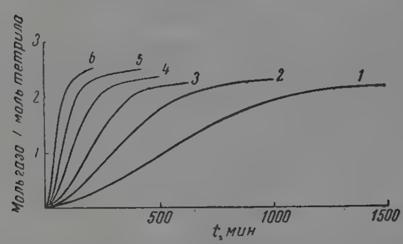


Рис. 2. Кинетические кривые газовыделения при разложении тетрила: *1* — 140,3°; *2*—145,3°; *3* — 150°; *4*— 154,8°; *5* — 160°; *6* — 164,9°

Таблица 1

t, °C	k_1, мин.$^{-1}$	$k_2\alpha (1 - \mu)$, мин.$^{-1}$	t, °C	k_1, мин.$^{-1}$	$k_2\alpha (1 - \mu)$, мин.$^{-1}$
140,3	$5,7\cdot10^{-4}$	$3,3\cdot10^{-3}$	154,8	$3,2\cdot10^{-3}$	$1,3\cdot10^{-2}$
145,3	$1\cdot10^{-3}$	$5,1\cdot10^{-3}$	160,0	$4,5\cdot10^{-3}$	$2,4\cdot10^{-2}$
150,0	$1,8\cdot10^{-3}$	$8,1\cdot10^{-3}$	164,9	$9,5\cdot10^{-3}$	$3,7\cdot10^{-2}$

В табл. 2 приведены результаты анализа газообразных продуктов. Как видно из этих данных, соотношение между компонентами газовой фазы по ходу реакции меняется незначительно. Процентное содержание окиси азота несколько возрастает вначале, а затем остается постоянным. Постепенно уменьшается по ходу реакции процентное содержание азота. Содержание окиси и двуокиси углерода несколько увеличивается в самом конце реакции. Повышение температуры реакции вызывает увеличение процентного содержания окиси и двуокиси азота и некоторое уменьшение процентного содержания азота.

Кинетические кривые накопления азота, окиси и двуокиси углерода и окиси азота (в статье не приводятся) имеют S-образный вид. Количество двуокиси азота проходит через максимум, и к концу реакции двуокись азота исчезает.

Таблица 2

Состав газообразных продуктов разложения тетрила

№ опыта	Время, минуты	Моли газа на моль тетрила	Состав сухого газа объемн. %				Состав газа *моль/моль* тетрила					Температура, °С
			CO_2	CO	NO	N_2	CO_2	CO	NO_2	NO	N_2	
1	221	0,650	23,6	10,6	4,3	61,5	0,134	0,060	0,016	0,024	0,348	145
2	1530	2,208	25,9	12,0	5,3	56,8	0,493	0,229	0,000	0,101	1,080	
3	40	0,450	25,1	10,9	5,0	59,0	0,087	0,035	0,021	0,017	0,204	160
4	50	0,667	24,5	11,3	6,3	57,9	0,124	0,057	0,018	0,032	0,282	
5	80	1,338	23,9	11,1	8,2	56,8	0,243	0,113	0,031	0,084	0,578	
6	110	1,808	24,3	10,8	8,1	56,8	0,358	0,158		0,118	0,838	
7	140	2,010	25,2	11,5	8,5	54,8	0,420	0,193	0,016	0,143	0,925	
8	200	2,149	25,1	11,8	8,6	54,5	0,448	0,210	0,004	0,153	0,972	
9	422	2,304	25,7	12,1	8,2	54,0	0,491	0,231	0,001	0,156	1,030	
10	1440	2,674	27,8	13,4	8,4	50,4	0,624	0,302	0	0,190	1,130	
11	40	1,950	24,5	11,6	8,8	55,1	0,397	0,188	0,023	0,142	0,892	170
12	382	2,572	27,7	12,7	9,6	50,0	0,584	0,268	0,003	0,202	1,060	

Анализ конденсированной фазы. Для анализа состава конденсированной фазы при различных степенях превращения исходного вещества опыты по разложению тетрила проводились в открытых стеклянных пробирках диаметром 15 *мм*, длиной 150 *мм* при температуре 160°. Контрольный опыт разложения тетрила в пробирке с ловушкой, охлаждаемой льдом, показал, что потери от испарения при времени разложения 5 час. не превышали для данной величины навески 1—2 *мг*.

Конденсированная фаза представляет собою смесь нескольких ароматических полинитросоединений. Многие из этих соединений обладают повышенной реакционной способностью, что затрудняет идентификацию и количественное их определение (особенно в многокомпонентной смеси) обычными химическими методами. Для количественного определения конденсированных продуктов был разработан хроматографический метод разделения в мягких условиях, исключающих изменения веществ в процессе анализа. Было найдено, что адсорбенты, обладающие основными свойствами (MgO, $Ca(OH)_2$ и т. д.), обычно применяемые при определении ароматических полинитросоединений [5, 6], непригодны для хроматографии данной смеси веществ, так как последние (в частности, тетрил) подвергаются необратимым химическим изменениям в адсорбированном состоянии. В качестве адсорбента был взят силикагель марки АСМ с размерами частиц 0,16—0,25 *мм*.

В общем случае смесь продуктов термического разложения тетрила делится 5%-ным раствором диэтилового эфира в *н*-гептане на пять зон. Верхняя зона представляет собою смолообразное коричневое вещество, хорошо растворимое в дихлорэтане и ацетоне и нерастворимое в воде, эфире и *н*-гептане. Три средние зоны окрашены в желтый цвет различной интенсивности; наименее адсорбируемая зона бесцветна. По этой причине с целью более четкого разделения хроматография конденсированной фазы проводилась на силикагеле, окрашенном родамином 6Ж, который люминесцирует в ультрафиолетовой части спектра, выделяемой фильтром УФС-3. Адсорбированное вещество гасит люминесценцию, и в месте нахождения вещества появляется темное кольцо [7, 8]. Так как родамин 6Ж смывается с силикагеля полярными растворителями, то элюенты подвергались тщательной осушке.

Выделенные вещества были идентифицированы спектроскопически по поглощению в ультрафиолетовой части спектра.

На рис. 3 приведены ультрафиолетовые спектры поглощения спиртовых растворов веществ, содержащихся в первой, второй, третьей и четвертой зонах. Сравнение полученных спектров с литературными данными показало совпадение ультрафиолетовых спектров поглощения выделенных веществ и 2,4,6-тринитроанизола [9], 2,4,6-тринитроанилина [10] (или N-этил-2,4,6-тринитроанилина [9]), тетрила [9] и пикриновой кислоты [9] соответственно. Вследствие того, что 2,4,6-тринитроанилин и его N-метил- и N-этилпроизводные имеют сходные ультрафиолетовые спектры, дополнительная идентификация вещества, образующего вторую зону, была проведена по спектру поглощения инфракрасного излучения.

Полученные на спектрометре ИКС-11 с призмой из LiF в области 2,85—3,2 μ спектры показали тождественность строения N-метил-2,4,6-тринитроанилина и вещества, образующего вторую зону.

Хроматографию конденсированной фазы проводили под давлением азота (0,5 *атм*). Хроматографическая колонка представляет собой стеклянную трубку (диаметр 8 *мм*) с уширением в верхней части (объем уширения ~100 *см*³) и пористой перегородкой в нижней. Высота слоя адсорбента составляла 230—250 *мм*.

Навеска (~30 *мг*) помещалась в колонку и растворялась в 0,8 *мл* дихлорэтана. Затем колонка продувалась азотом до полного высыхания адсорбента. После этого адсорбированные вещества вымывались смесью *н*-гептан — эфир. Тетрил и пикриновая кислота плохо вымываются такой смесью. Применение более полярных растворителей вызывало смывание окраски с адсорбента; поэтому пикриновую кислоту определяли из новой пробы; вымывая ее водой с неокрашенного силикагеля. 2,4,6-тринитроанизол и N-метил-2,4,6-тринитроанилин подвергались гидролизу до пикриновой кислоты. Концентрации полученных растворов определялись

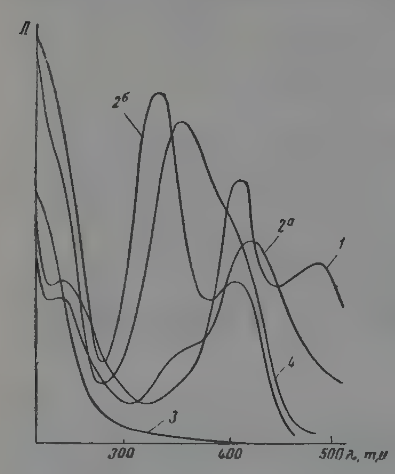


Рис. 3. Спектры поглощения растворов выделенных веществ: *1* — 2,4,6-тринитроанизол в $C_2H_5OH + KOH$ (1 зона); *2а* — N-метил-2,4,6-тринитроанилин в $C_2H_5OH + KOH$ (2 зона); *2б* — N-метил-2,4,6-тринитроанилин в C_2H_5OH; *3*—тетрил в C_2H_5OH (3 зона); *4* — пикриновая кислота в $C_2H_5OH + KOH$ (4 зона)

Таблица 3

Состав конденсированной фазы (160°)

№ опыта	Время, минуты	Вес остатка, в % от m_0	Моли на *моль* тетрила: тетрил	2, 4, 6-тринитроанизол	пикриновая кислота	N-метил-2, 4, 6-тринитроанилин
1	25	95,6	0,832	0,073	0,037	0,030
2	45	90,0		0,195		0,034
3	55	86,9	0,494	0,265	0,094	0,045
4	70	83,8		0,295	0,113	
5	90	80,5	0,227	0,412	0,131	0,072
6	111	78,2		0,503		
7	145	75,9	0,029	0,525	0,160	0,065
8	300	74,2	0,019	0,478	0,204	0,047
9	400	73,2		0,463		
10	1440	69,0	0	0,110	0,524	0,031

по их оптической плотности при длине волны λ = 357 mμ на спектрофотометре СФ-4. Тетрил определялся как разность между общим количеством пикриновой кислоты, получаемой при гидролизе смеси веществ, и количеством пикриновой кислоты, содержащейся в смеси и получаемой при гидролизе 2,4,6-тринитроанизола и N-метил-2,4,6-тринитроанилина.

Измерение оптической плотности приготовленных растворов пикриновой кислоты в 0,1 *N* водном растворе KOH показало, что закон Беера выполняется в интервале концентраций 0,007—0,028 *мг*/*мл*.

В табл. 3 приведены результаты анализа состава конденсированной фазы, полученной при термическом разложении тетрила. Кинетические кривые накопления 2,4,6 - тринитроанизола и пикриновой кислоты, а также расходования тетрила, имеют S-образный вид. Накопление N-метил-2,4,6-тринитроанилина, идущее со значительной скоростью в начале реакции, затем замедляется.

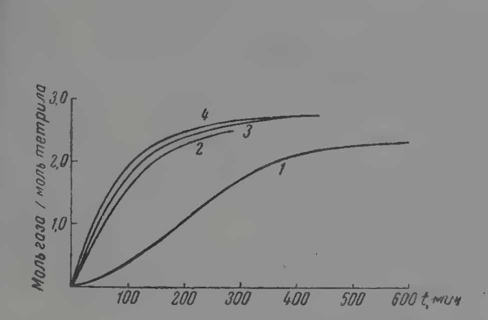


Рис. 4. Кинетические кривые газовыделения при разложении тетрила с добавкой пикриновой кислоты, 150°: *1* — тетрил, *2* —0,62 *моля* пикриновой кислоты на *моля* тетрила; *3*—1,26 *моля* пикриновой кислоты на *моль* тетрила; *4* — 2,57 *моля* пикриновой кислоты на *моль* тетрила

Рис. 5. Кинетические кривые газовыделения при разложении тетрила с добавкой 2,4,6-тринитроанизола и тротила, 163°: *1* — тетрил; *2* — 1,18 *моля* 2,4,6-тринитроанизола на *моль* тетрила; *3* — 6,3 *моля* тротила на *моль* тетрила

Влияние конденсированных продуктов на кинетику распада. Для того чтобы установить характер действия конденсированных продуктов на скорость термического распада тетрила, была изучена кинетика газовыделения при разложении тетрила с добавками пикриновой кислоты, 2,4,6-тринитроанизола (рис. 5) и N-метил-2,4,6-тринитроанилина (рис. 6).

Добавка пикриновой кислоты ускоряет реакцию. При 150° состав тетрил — пикриновая кислота (0,62 *моля* пикриновой кислоты на *моль*

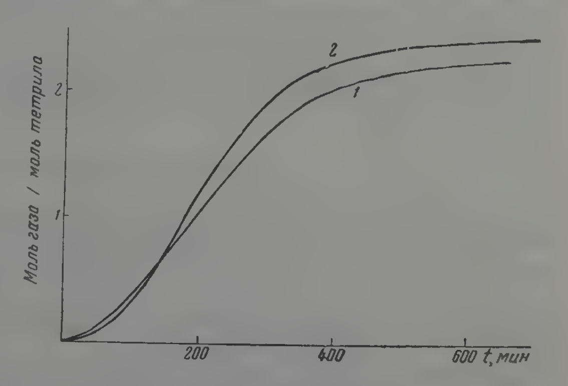


Рис. 6. Кинетические кривые газовыделения при разложении тетрила с добавкой N-метил-2,4,6-тринитроанилина, 150°: *1* — тетрил; *2* — 0,118 *моля* N-метил-2,4,6-тринитроанилина на *моль* тетрила

тетрила) разлагается по уравнению 1-го порядка. Дальнейшее увеличение количества пикриновой кислоты почти не изменяет скорости и предел газовыделения.

Константа k_1 скорости реакции 1-го порядка разложения тетрила в присутствии N-метил-2,4,6-тринитроанилина (0,118 *моля/моль* тетрила) меньше, а автокаталитическая константа $k_{2эфф}$ больше, чем соответствующая константа скорости распада чистого тетрила при той же температу-

ре, что, по-видимому, связано с некоторым увеличением количества пикриновой кислоты.

Добавка 2,4,6-тринитроанизола уменьшает скорость газовыделения. В этом отношении 2,4,6-тринитроанизол ведет себя, как тротил (инертная добавка) (рис. 5, кривая *3*).

В табл. 4 приведены значения констант скорости реакции разложения тетрила в присутствии указанных соединений.

Таблица 4

Константы скорости газовыделения при разложении тетрила в присутствии добавок

t, °C	k_1, мин.$^{-1}$	$k_2\alpha$ (1—μ), мин.$^{-1}$	Добавка, *моль/моль* тетрила
150,0	$1,16\cdot10^{-2}$	—	2,57 моля пикриновой кислоты
150,0	$1,07\cdot10^{-2}$	—	1,26 » » »
150,0	$1,0\cdot10^{-2}$	—	0,62 » » »
150,0	$1,5\cdot10^{-3}$	$11,8\cdot10^{-3}$	0,118 » N-метил-2, 4, 6-тринитроанилина
163,0	$8,0\cdot10^{-3}$	$2,4\cdot10^{-2}$	1,18 *моля* 2, 4, 6-тринитроанизола
163,0	$7,0\cdot10^{-3}$	$1,5\cdot10^{-2}$	6,2 *моля* тротила

В табл. 5 приведены результаты анализа состава конденсированной фазы при разложении тетрила с добавками пикриновой кислоты и N-метил-2,4,6-тринитроанилина.

Таблица 5

Состав конденсированной фазы (160°) при разложении тетрила в присутствии добавок

Время, минуты	Вес остатка, % от m_0 тетрила	Добавка, *моль/моль* тетрила	*моль/моль* тетрила			
			тетрил	2, 4, 5-тринитроанизол	пикриновая кислота	N-метил-2, 4, 6-тринитроанилин
21	92,7	0,124 *моля* пикриновой кислоты	0,804	0,136	0,144	0,028
60	81,2	0,126 *моля* пикриновой кислоты	0,319	0,389	0,195	0,042
90	79,4	0,061 *моля* N-метил-2, 4, 6-тринитроанилина	0,174	0,443	0,160	0,081

Обсуждение результатов

Ранее [2] было найдено, что разложение тетрила приводит к образованию значительного количества пикриновой кислоты. В случае полного превращения тетрила в пикриновую кислоту на 1 *г-моль* исходного вещества образовывалось бы до 3 *г-молей* газа, содержащего 1 *г-атом* C и 2 *г-атома* N. Подсчет для времени разложения, равного 422 мин. (практически полное разложение тетрила), при 160° показывает, что в сухом газе содержится $\frac{0,72\ \textit{г-атома}\ C}{\textit{г-моль}\ \text{тетрила}}$ и $\frac{2,22\ \textit{г-атома}\ N}{\textit{г-моль}\ \text{тетрила}}$. Недостаток $\frac{0,28\ \textit{г-атома}\ C}{\textit{г-моль}\ \text{тетрила}}$ можно объяснить тем, что, во-первых, наряду с CO и CO_2 образуются CH_2O, CH_3OH и другие подобные соединения и, во-вторых, что разложение тетрила в значительной степени идет с образованием какого-то продукта, содержащего атом углерода в боковой цепи. Последнее предположение качественно подтверждается результатами анализа состава конденсированной фазы, который показал, что при разложении тетрила образуются 2,4,6-тринитроанизол и N-метил-2,4,6-тринитроанилин.

Кроме того, при разрушении *г-моля* тетрила выделяется более 2 *г-атомов* N. Следовательно, помимо разрушения метилнитроаминной группы при 160° происходит разрыв C — NO_2 связи бензольного кольца.

Кинетические кривые накопления CO, CO_2, NO и N_2 в газовой фазе, а также пикриновой кислоты и 2,4,6-тринитроанизола в конденсированной фазе имеют S-образный вид (см. табл. 2, 3). Подобный характер кинетических кривых накопления продуктов распада указывает на то, что разложение тетрила происходит без образования стабильных промежуточных продуктов. Наличие в конденсированной фазе пикриновой кислоты, 2,4,6-тринитроанизола и N-метил-2,4,6-тринитроанилина связано с тем, что разложение тетрила идет по трем параллельным путям. Изменение соотношения компонентов газовой фазы, отмечаемое в самом начале и в конце реакции, вызвано изменением соотношения между скоростями параллельных реакций распада тетрила.

Ко времени полного разложения тетрила на 1 *г-моль* тетрила выделяются 1,03 *г-моля* азота; 0,49 *г-моля* двуокиси углерода; 0,23 *г-моля* окиси Стлерода и 0,16 *г-моля* окиси азота. Возможно, что разрушение метилнитроаминной группы тетрила происходит в основном с выделением азота в виде N_2 с образованием пикриновой кислоты и 2,4,6-тринитроанизола:

$$C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)NO_2 \xrightarrow{-N_2} (O_2N)_3C_6H_2OCH_3 \qquad (1)$$

$$\xrightarrow{-N_2} (O_2N)_3C_6H_2OH + (CO_2,\ CO,\ H_2O). \qquad (2)$$

Скорость тих реакций увеличивается по мере накопления в конденсированной фазе пикриновой кислоты.

Влияние добавок пикриновой кислоты и зависимость скорости реакции от соотношения массы и объема реакционного сосуда указывают на каталитическое влияние веществ, имеющих кислотно-основной характер. Действие пикриновой кислоты сводится, по-видимому, к передаче протона тетрилу с образованием катиона:

$$\left[(O_2N)_3C_6H_2-N(H)(CH_3)NO_2\right]^+,$$

устойчивость которого значительно ниже, чем устойчивость исходной молекулы.

Уменьшение количества 2,4,6-тринитроанизола в конце реакции вызвано гидролизом в присутствии пикриновой кислоты:

$$(O_2N)_3C_6H_2OCH_3 \xrightarrow[(H^+)]{+H_2O} (O_2N)_3C_6H_2OH. \qquad (3)$$

Образование NO_2 в газовой фазе и N-метил-2,4,6-тринитроанилина в конденсированной фазе, видимо, взаимосвязано и объясняется тем, что наряду с реакциями (1) и (2) идет с особенно заметной вначале скоростью реакция распада молекулы тетрила на радикалы:

$$H_3C-N(NO_2)-C_6H_2(NO_2)_3 \longrightarrow H_3C-\dot{N}-C_6H_2(NO_2)_3 + \dot{N}O_2 \qquad (4)$$

В дальнейшем скорость образования N-метил-2,4,6-тринитроанилина уменьшается, что, возможно, вызвано одной из следующих причин:

1) либо реакция (4) обратима и накопление продуктов сдвигает равновесие в сторону исходного вещества;

2) либо в ходе разложения исходное вещество подвергается таким изменениям (комплексообразование, ионизация, перегруппировка), при которых реакция (4) становится невозможной.

Во всяком случае, очевидно, что реакция (4) не ускоряется веществами кислотного характера. Роль этой реакции возрастает с повышением температуры, что видно по увеличению количества NO_2 в газовой фазе. Исчезновение NO_2 в конце реакции вызвано вторичными процессами, одним из продуктов которых является NO. Другим возможным источником окиси азота является реакция разрыва $C-NO_2$ связи, приводящая к образованию смолообразных продуктов.

Выводы

1. Изучено термическое разложение тетрила в интервале 140,3—164,9°.

2. Проведен анализ газообразных продуктов распада тетрила.

3. Разработан и проведен анализ конденсированных продуктов разложения тетрила; показано, что наряду с пикриновой кислотой в конденсированной фазе образуются значительные количества 2,4,6-тринитроанизола и N-метил-2,4,6-тринитроанилина.

4. Показано, что разложение тетрила идет по трем параллельным путям.

5. Изучена кинетика газовыделения при распаде тетрила в присутствии пикриновой кислоты, 2,4,6-тринитроанизола и N-метил-2,4,6-тринитроанилина, проделан анализ состава конденсированных продуктов разложения тетрила с добавкой пикриновой кислоты и N-метил-2,4,6-тринитроанилина. Показано, что пикриновая кислота количественно определяет самоускорение реакции разложения тетрила.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
21.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Farmer, J. Chem. Soc., 117, 1603, 1920.
2. C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 119, 721, 1921.
3. Ф. И. Дубовицкий, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис, А. Г. Мержанов, Ж. физ. химии, 35, 306, 1961.
4. Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис, А. Г. Мержанов, Докл. АН СССР, 121, 668, 1958.
5. Halfter, Z. ges. Schiess- u. Sprengstoff, 38, 173, 1943.
6. K. Cruse, R. Mittag, Z. analyt. Chem., 131, 273, 1950.
7. E. Lederer, M. Lederer, Chromatography, Amsterdam — Houston — London — New York, 1953, стр. 44.
8. А. Ф. Луковников, Сборник «Тр. Комиссии по аналитической химии» Изд-во АН СССР, т. 6 (9), стр. 191, 1955.
9. W. A. Schroeder, P. E. Wilcox, K. N. Trueblood, A. O. Dekker, Analyt. Chem., 23, 1740, 1951.
10. М. И. Винник, Г. Б. Манелис, Н. М. Чирков, Ж. неорган. химии, 2, 1643, 1957.

KINETICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF TRINITROPHENYLMETHYLNITRAMINE (TETRYL)

F. I. Dubovitskiǐ, G. B. Manelis **and** ***L. P. Smirnov*** *(Moscow)*

Summary

The thermal decomposition of tetryl has been investigated over the temperature range 140.3—164.9° C. The gaseous decomposition products have been analyzed. A method has been developed for the analysis of the condensed products and their analysis has shown that besides picric acid considerable amounts of 2,4,6-trinitroanisole and N-methyl-2,4,6-trinitraniline are formed. The decomposition reaction has been shown to proceed along three parallel routes. The kinetics of gaseous evolution during decomposition of tetryl in the presence of picric acid, 2,4,6-trinitroanisole and N-methyl-2,4,6-trinitraniline have been investigated, the condensed products of the decomposition reaction with picric acid and N-methyl-2,4,6-trinitraniline being analyzed. It has been shown that picric acid quantitatively determines the self-acceleration of the reaction.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

III. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ Hg — Cd — K И Hg — Cd — Cs ПРИ 22°

П. П. Пугачевич и В. Б. Лазарев

В результате изучения поверхностного натяжения σ многокомпонентных растворов могут стать понятными многие явления, связанные с влиянием малых добавок на различные свойства растворов как в жидком, так и в твердом состоянии [1]. Однако до сих пор, если не считать работы [2], не проводилось систематических исследований не только многокомпонентных, но даже тройных металлических растворов, хотя изучение тройных растворов представляет значительный практический интерес. Особенно интересным является изучение таких тройных металлических растворов, в которых растворенные вещества оказывают противоположное действие на поверхностное натяжение растворителя, поскольку по молекулярной теории поверхностных явлений, развитой В. К. Семенченко [1], всякую многокомпонентную систему в отношении влияния ее компонентов на поверхностное натяжение растворителя можно рассматривать как обобщенную тройную систему. В этом случае, как было показано в работе [3], следовало ожидать, что при некоторой концентрации поверхностноактивного вещества поверхностное натяжение тройного раствора не будет зависеть от концентрации поверхностно-инактивного компонента. Это явление, названное В. К. Семенченко [4] концентрационной буферностью, впервые было обнаружено Зейтом [5], а затем подтверждено Паличем [6], В. К. Семенченко [4, 7] и другими [8, 9] при экспериментальном изучении поверхностного натяжения водных растворов различных органических соединений в присутствии электролитов.

Исходя из молекулярной теории В. К. Семенченко, можно было предположить, что концентрационная буферность должна наблюдаться и в металлических растворах. С целью проверки этого предположения нами было изучено поверхностное натяжение тройных металлических растворов Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs при 22°, поскольку кадмий по отношению к ртути являлся поверхностно-инактивным, а калий и цезий — поверхностноактивными добавками.

Экспериментальная часть

Приготовление амальгам, используемых для получения тройных растворов, загрузка их в измерительный прибор производилась в основном по способам, описанным в работе [10].

Исследование поверхностного напряжения этих растворов производилось в вакууме в комбинированном приборе П. П. Пугачевича [11] по методу максимального давления в капле. Для расчетов поверхностного натяжения тройных металлических растворов по формуле Кантора [12] нужно было знать плотность исходных амальгам (Hg — Cd, Hg — K и Hg — Cs), а также плотность приготавливаемых в комбинированном приборе растворов Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs. Плотность амальгам кадмия была определена в работе [13], и мы воспользовались этими дан-

ными. В остальных случаях плотность определялась по закону аддитивности удельных объемов, поскольку концентрации щелочных металлов в амальгамах были незначительными. Мы измерили поверхностное натяжение 266 тройных растворов, результаты части этих измерений помещены в табл. 1 и 2 и представлены на рис. 1. Относительная ошибка в определении поверхностного натяжения для одного и того же прибора не превышала 0,2%.

Таблица 1

Поверхностное натяжение растворов Hg — Cd — K при 22°

Содержание калия, ат. %	σ, дин/см	Содержание калия, ат. %	σ, дин/см
Концентрация кадмия 1,61 ат. %			
0,00000	474,3	0,0242	405,3
0,0000386	451,0	0,0272	404,3
0,000375	433,1	0,0307	403,4
0,000733	429,8	0,0349	402,9
0,00110	427,0	0,0403	401,9
0,00144	424,6	0,0470	400,4
0,00183	423,2	0,0562	399,2
0,00219	421,8	0,0681	397,8
0,00256	421,3	0,0826	396,4
0,00365	418,6	0,0998	394,0
0,00438	417,4	0,118	393,0
0,00513	416,4	0,138	391,9
0,00623	415,2	0,162	390,6
0,00737	413,7	0,187	388,8
0,00854	412,6	0,214	387,7
0,00973	411,8	0,246	386,0
0,0109	411,5	0,279	384,6
0,0121	410,4	0,321	383,3
0,0132	409,6	0,370	381,7
0,0145	408,9	0,423	380,3
0,0160	408,2	0,482	378,8
0,0176	407,3	0,544	377,7
0,0197	406,3	0,611	377,0
0,0217	405,7		
Концентрация кадмия 5,52 ат. %			
0,00000	481,2	0,0244	404,3
0,000356	436,2	0,0277	403,8
0,000695	433,1	0,0312	403,0
0,00105	429,9	0,0355	402,0
0,00138	427,4	0,0408	400,9
0,00175	425,6	0,0469	399,5
0,00214	423,8	0,0537	399,0
0,00252	422,5	0,0614	398,0
0,00290	421,5	0,0725	396,5

Содержание калия, ат. %	σ, дин/см	Содержание калия, ат. %	σ, дин/см
0,00329	420,9	0,0858	394,7
0,00407	419,3	0,101	393,5
0,00480	418,3	0,118	392,0
0,00559	416,8	0,139	390,4
0,00638	415,9	0,164	389,0
0,00717	415,3	0,196	387,3
0,00834	414,2	0,227	385,5
0,00952	413,1	0,256	383,5
0,0107	412,0	0,285	382,2
0,0119	410,7	0,321	380,3
0,0131	410,1	0,362	378,7
0,0147	408,0	0,409	377,8
0,0163	407,7	0,460	376,8
0,0180	407,1	0,514	373,7
0,0196	405,5	0,543	372,6
0,0216	404,9		
Концентрация кадмия 7,13 ат. %			
0,00000	490,4	0,0247	406,2
0,000494	442,8	0,0310	404,9
0,000827	437,9	0,0392	401,1
0,00120	434,6	0,0492	399,9
0,00183	429,8	0,0615	398,1
0,00250	426,6	0,0769	396,6
0,00319	425,3	0,0974	394,1
0,00389	423,4	0,125	391,0
0,00495	420,9	0,161	388,6
0,00600	419,7	0,203	385,2
0,00738	418,2	0,252	380,8
0,00879	415,3	0,299	378,5
0,0102	414,4	0,350	375,6
0,0120	412,0	0,407	373,5
0,0138	411,1	0,467	372,3
0,0163	409,9	0,535	370,2
0,0201	406,5	0,574	365,7

Как видно из таблиц и рисунков, в тройных металлических растворах, один из компонентов которых по отношению к растворителю является поверхностно-активным, а другой — поверхностно-инактивным, так же как в водных растворах органических веществ в присутствии электролитов, наблюдается концентрационная буферность поверхностного натяжения. А именно, было найдено, что при концентрации калия, равной ~0,04 ат.% или цезия ~0,00004 ат.%, поверхностное натяжение тройного раствора не зависит от концентрации инактивного компонента — кадмия. Увеличение содержания кадмия в тройном растворе, когда концентрация щелочного металла превышает буферную концентрацию, вызывает понижение поверхностного натяжения раствора, несмотря на то, что кадмий является поверхностно-инактивным на ртути. Это обстоятельство подтверждает вывод молекулярной теории В. К. Семенченко о не-

Таблица 2

Поверхностное натяжение растворов Hg—Cd—Cs при 22°

Содержание цезия, ат. %	σ, дин/см	Содержание цезия, ат. %	σ, дин/см
Концентрация кадмия 1,32 ат.%			
0,0000000	470,0	0,00499	353,8
0,0000266	408,8	0,00558	352,4
0,0000549	393,3	0,00637	351,6
0,000113	385,1	0,00729	350,8
0,000170	380,6	0,00821	349,3
0,000228	377,8	0,00917	348,8
0,000288	376,1	0,0101	347,8
0,000380	373,8	0,0110	346,7
0,000477	371,5	0,0119	346,0
0,000596	369,3	0,0129	345,3
0,000709	368,5	0,0139	344,4
0,000899	366,6	0,0147	344,5
0,00112	364,7	0,0161	344,0
0,00132	363,2	0,0178	343,3
0,00152	362,0	0,0195	342,4
0,00174	361,4	0,0211	341,7
0,00196	360,1	0,0226	341,3
0,00224	359,1	0,0242	340,6
0,00254	358,1	0,0274	339,9
0,00285	356,7	0,0287	339,2
0,00317	356,2	0,0309	338,3
0,00349	355,4	0,0332	337,7
0,00389	354,9	0,0355	336,6
0,00449	354,2		
Концентрация кадмия 3,78 ат.%			
0,00000	473,5	0,000463	369,7
0,0000107	451,8	0,000506	368,8
0,0000137	443,7	0,000550	368,2
0,0000170	438,1	0,000597	367,4
0,0000189	435,4	0,000642	366,8
0,0000235	426,0	0,000694	366,5
0,0000301	406,9	0,000705	366,1
0,0000354	404,9	0,000801	365,5
0,0000431	395,2	0,000854	365,0
0,0000505	392,0	0,000902	364,0
0,0000619	389,5	0,000962	364,0
0,0000732	387,3	0,00104	363,1
0,0000383	384,8	0,00112	362,5
0,0000893	383,6	0,00121	361,9
0,000113	381,9	0,00131	361,3
0,000129	380,8	0,00141	360,7
0,000149	379,2	0,00153	360,0
0,000167	377,4	0,00167	358,9
0,000189	376,6	0,00181	359,0
0,000225	376,0	0,00194	357,9
0,000272	374,7	0,00208	357,7
0,000305	373,1	0,00220	357,5
0,000338	372,7	0,00232	357,0
0,000377	371,5	0,00248	356,8
0,000420	370,5		
Концентрация кадмия 6,98 ат.%			
0,000000	478,5	0,00256	352,2
0,0000411	400,3	0,00307	350,7
0,0000667	387,5	0,00362	349,2
0,0000922	383,0	0,00419	348,4
0,000118	379,8	9,00485	347,8
0,000186	376,0	0,00569	346,0
0,000234	372,9	0,00666	344,5
0,000285	371,1	0,00776	343,2
0,000361	369,7	0,00885	342,3
0,000460	367,3	0,00999	341,2
0,000562	364,9	0,0112	339,7
0,000689	363,5	0,0123	339,0
0,000817	361,6	0,0134	338,6
0,000958	360,3	0,0149	337,5
0,00112	358,7	0,0168	336,5
0,00127	357,6	0,0187	335,3
0,00145	356,9	0,0207	334,2
0,00163	355,2	0,0234	333,0
0,00186	354,1	0,0261	332,4
0,00214	352,9		

состоятельности попыток на основе аддитивности свойств двойных систем делать заключения о свойствах многокомпонентных растворов.

Воспользовавшись данными для поверхностного натяжения (табл. 1 и 2), мы рассчитали путем графического дифференцирования адсорбцию Γ^N щелочных металлов в изученных нами тройных металлических растворах Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs по формуле В. К. Семенченко [1]:

$$\Gamma_1^N = \frac{1}{RT}\left[c_{N1}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln c_{N2}}\right)_{C_{N1}} - (1 - C_{N1})\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln c_{N1}}\right)_{C_{N2}}\right], \quad (1)$$

где c_{N1} — концентрация поверхностноактивного, а c_{N2} — концентрация поверхностно-инактивного компонента, выраженная в атомных долях.

Оказалось, что в соответствии с выводами теории В. К. Семенченко, адсорбция щелочного металла проходит через максимальное значение, причем для всех изученных нами концентраций кадмия, как это видно из рис. 2, максимальное значение адсорбции цезия $\Gamma^N_{\text{э, Cs}}$ больше макси-

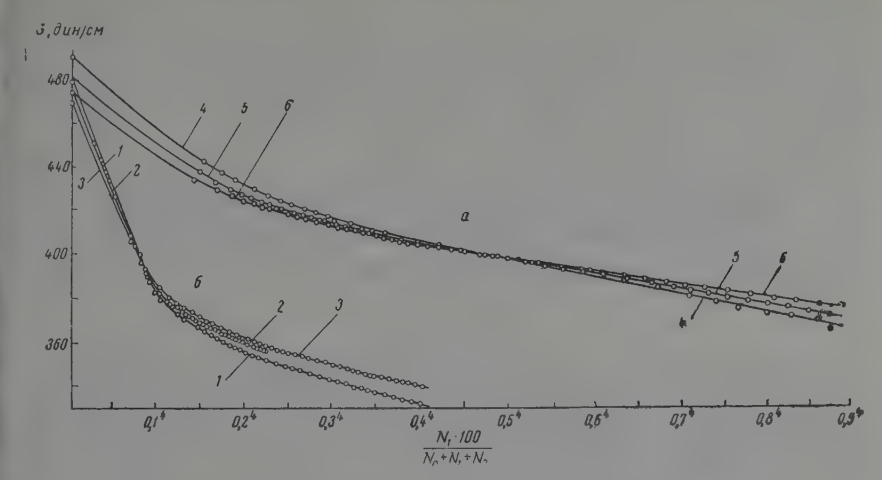


Рис. 1. Поверхностное натяжение растворов: *а* — Hg — Cd — K и *б* — Hg — Cd — —Cs при 22°. Концентрация кадмия: *1* — 6,9; *2* — 3,7: *3*—1,3; *4* — 7,1; *5* — 5,5; *6* — 1,6 ат.%

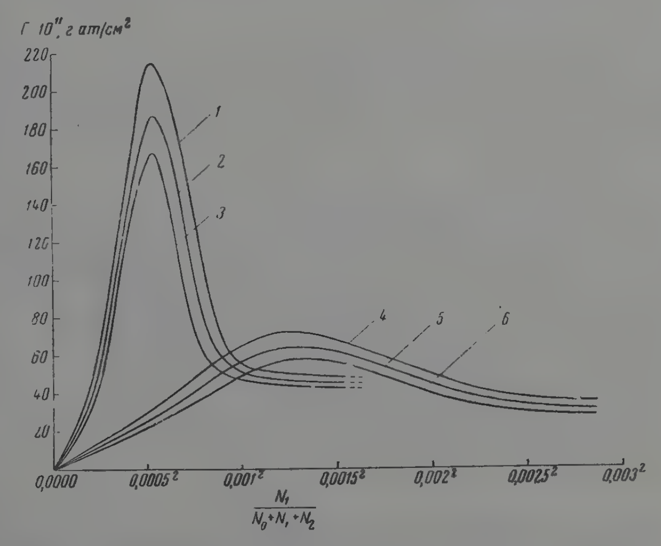


Рис. 2. Адсорбция калия и цезия в растворах Hg—Cd—K, Hg — Cd—Cs при 22°. Концентрация кадмия: *1*—6,9; *2*—3,7; *3*—1,3; *4*—7,1; *5*—5,5; *6*—1,6 ат.%

мального значения адсорбции калия $\Gamma^N_{э,\,K}$, т. е.

$$\Gamma^N_{э,Cs} > \Gamma^N_{э,K}, \tag{2}$$

тогда как концентрация, соответствующая экстремальному значению адсорбции цезия $C_{Nэ,\,Cs}$ меньше концентрации, соответствующей экстремальной адсорбции калия $C_{Nэ,\,K}$, т. е.

$$c_{Nэ,\,Cs} < c_{Nэ,\,K}. \tag{3}$$

Из рис. 2 видно также, что увеличение в тройном растворе концентрации поверхностно-инактивного компонента — кадмия — вызывает уве-

личение максимального значения адсорбции щелочного металла, что также согласуется с предсказаниями молекулярной теории В. К. Семенченко. Интересно отметить, что аналогичное влияние увеличения концентрации инактивного компонента — хлористого натрия — на максимальное значение адсорбции поверхностноактивного компонента — уретана — в водном растворе наблюдалось Паличем [14].

Сравнение наших результатов, полученных для тройных металлических, растворов, с результатами исследований буферных явлений в тройных неметаллических растворах [4—9, 14] позволяет подтвердить основной вывод молекулярной теории поверхностных явлений В. К. Семенченко об общности адсорбционных процессов, протекающих в растворах различных классов.

Выводы

1. Измерено поверхностное натяжение тройных металлических растворов Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs в вакууме при 22°.
2. Показана применимость молекулярной теории поверхностных явлений в растворах, разработанной В. К. Семенченко, к трехкомпонентным металлическим растворам.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
23.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Москва, 1957.
2. P. Kozakevitch, S. Chatel, G. Urban, M. Sage, Rev. Metallurgie, 52, 139, 1955.
3. В. Б. Лазарев, В. К. Семенченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 10, 1242, 1957.
4. В. К. Семенченко, Ж. прикл. физики, 7, 75, 1930.
5. W. Seith, Z. phys. Chem., 117, 257, 1925.
6. S. Palitsch, Z. phys. Chem., 138A, 379, 393, 411, 1928; 145A, 978, 1929.
7. В. К. Семенченко, А. Ф. Грачева, Е. А. Давидовская, Коллоидн. ж., 1, 367, 1935.
8. P. P. Kozakevitsch, Z. phys. Chem., 136, 195, 1928.
9. Б. А. Манакин, Тр. Одесск. гос. ун-та, Сб. хим. ф-та, 2, 157, 1952.
10. П. П. Пугачевич, Ж. физ. химии, 33, 1880, 1959.
11. П. П. Пугачевич, О. А. Тимофеевичева, Ж. неорган. химии, 1, 1387, 1956.
12. M. Cantor, Ann. Physik, 47, 399, 1892.
13. E. Mayey, Z. phys. Chem., 50, 213, 1905.
14. S. Palitsch, Z. phys. Chem., 147A, 50, 1930.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE SURFACE TENSION OF METALLIC SOLUTIONS. III

III. SURFACE PHENOMENA IN THE TERNARY METALLIC SOLUTIONS Hg—Cd—K AND Hg—Cd—Cs AT 22°C.

P. P. Pugachevich* and *V. B. Lazarev (*Moscow*)

Summary

The surface tension of the ternary metallic solutions Hg—Cd—K and Hg—Cd—Cs has been measured at 22° C. in vacuum. Semenchenko's molecular theory of surface phenomena in solutions has been shown to be valid for three-component metallic solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПАЛЛАДИИ

II. АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПАЛЛАДИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ H_2O_2

Т. А. Поспелова и Н. И. Кобозев

В предыдущей работе [1] было показано, что катализ гремучего газа на палладии идет через образование перекиси водорода, как через первичный продукт, который способен далее разлагаться на воду и кислород. Было найдено, что функцию торможения распада образующейся перекиси водорода лучше других кислот выполняют HCN и HCl в слабых растворах. Были найдены условия опыта, благоприятствующие получению и сохранению перекиси (природа и концентрация кислоты, состав газа, температура, природа носителя, на котором адсорбирован металл).

Концентрация металла на носителе, или степень заполнения α, оказывает большое влияние на активность катализатора. В данном случае, при возможности протекания на катализаторе последовательных реакций — образования и разложения перекиси водорода, было особенно важно определить активные центры на катализаторе, ответственные за оба эти процесса. Природа металла также оказывает влияние на направление катализа.

Настоящая работа посвящена изучению активных центров при катализе гремучего газа и выяснению возможного механизма катализа с образованием H_2O_2 и воды. Методика приготовления катализаторов, проведение и расчет опытов описаны ранее [1].

Механизму невзрывного катализа гремучего газа на платине в 30-х годах было посвящено значительное число работ [2, 3], в которых принималось, что эта реакция имеет цепной характер. Доказательством того, что перекись водорода получается при объемном процессе, служили опыты, в которых платиновый катализатор окружался сеткой из платины [3], в результате чего происходило тушение объемного процесса, и перекись водорода не получалась. Взаимодействие гремучего газа на палладии в кислых растворах, как было показано в [1], не имеет характера индукции, а является каталитическим.

При установлении механизма этого процесса необходимо было выяснить, не происходит ли при этом катализе частичный переход реакции в объем. Для этого была проведена серия опытов по добавке к катализатору инертного носителя. Если имеет место объемная реакция, то носитель, на котором не фиксирован металл-катализатор, должен служить местом обрыва цепей и препятствовать образованию перекиси водорода.

Разбавление носителем может влиять двояко: во-первых, снижать общую скорость катализа A, во-вторых, уменьшать выход перекиси водорода и отсюда — парциальную скорость образования H_2O_2 — $A_{H_2O_2}$. При этом влиянии следует учитывать адсорбцию кислоты (стабилизатора перекиси) на носителе, благодаря чему может понижаться выход перекиси водорода (γ), в то время как общая скорость катализа будет оставаться постоянной. Такой случай наблюдался при сильном разбавлении Pd-черни силикагелем $\left[\frac{(г\ силикагеля)}{(г\ катализатор)} = 200\right]$; катализ велся в растворе KCN (0,0056 N) в

H_2SO_4 (0,1 N). Выход перекиси при этом снизился от 41 до 12%, общая же скорость катализа не изменилась.

Наблюдались случаи отсутствия заметного влияния добавок пустого носителя как на общую скорость катализа A, так и на выход H_2O_2 γ. Это имело место при разбавлении катализатора Pd/SiO₂ со степенью заполнения $\alpha = 0{,}035$ силикагелем (табл. 1)

Таблица 1

Катализатор	$\frac{г\ пустого\ носителя}{г\ катализатора}$	Относительный выход H_2O_2, γ	Общая скорость катализа, A	Скорость катализа в направлении H_2O_2, $A_{H_2O_2}$
Pd/SiO_2*	0	19,6	1,10	0,27
	17	16,5	1,01	0,20
Pd/SiO_2**	0	26,9	3,76	1,24
	36	32,3	3,64	1,40

* Катализ проводился в растворе KCN (0,0056N) + H_2SO_4(0,1 N).
** Катализ проводился в растворе HCl (0,014 N).

Заметное влияние на общую и парциальную скорость катализа A и $A_{H_2O_2}$ наблюдалось при разбавлении силикагелем разведенных катализаторов Pd/SiO_2 со степенью заполнения $\alpha = 0{,}007$. Однако сам выход перекиси водорода γ при этом менялся мало (табл. 2).

Таблица 2

Катализатор	$\frac{г\ пустого\ носителя}{г\ катализатор}$	Относительный выход H_2O_2, γ	Общая скорость катализа, A	Скорость катализатора в направлении H_2O_2, $A_{H_2O_2}$
Pd/SiO_2*	0	38,9	0,14	0,06
	14	29,0	0,08	0,02
Pd/SiO_2**	0	50,8	2,71	1,57
	14	40,5	1,62	0,86

* Катализ проводился в растворе KCN + H_2SO_4.
** Катализ проводился в растворе HCl.

Влияние добавок пустого носителя на общую скорость катализа в этом случае, видимо, связано с экранировкой активных центров катализатора, затруднением обмена с газовой смесью и раствором, т. е. возникновением диффузионных препятствий.

Приведенный материал позволяет считать, что объемные процессы при этом катализе не играют существенной роли, поскольку добавками даже весьма большого количества носителя не удается помешать образованию H_2O_2 при катализе гремучего газа.

Структура активных центров палладия при каталитическом синтезе перекиси водорода. Катализ гремучего газа изучался преимущественно на платине и палладии. Изучение катализа на платине в основном шло по линии исследования кинетики процесса и механизма действия платины, и первое упоминание о природе активных центров самой платины, ведущих катализ гремучего газа, имеется лишь в работе Гиншельвуда [4]. Из того, что катализ при нормальном и малом давлениях следует разному кинетическо-

му закону, автор делает вывод о различии активных центров платины, действующих при разных давлениях. Однако этим и ограничивается вывод Гиншельвуда о природе этих центров.

Активные центры Pt при катализе гремучего газа в растворе изучались в работе Н. И. Кобозева и Н. А. Решетовской [5]. Было показано, что на сахарном угле и силикагеле активным является единичный атом платины. На алюмогеле возникает также и шестиатомный ансамбль [Pt_6]. При изучении каталазной активности на тех же носителях были найдены два типа активных центров: из одного и четырех атомов Pt для угля и одного и шести атомов для алюмогеля, т. е. центры при катализе гремучего газа и разложении H_2O_2 совпадали.

Активные центры палладия при катализе гремучего газа и разложении H_2O_2 никем не изучались; между тем характер этих центров должен стоять в прямой связи с механизмом образования и разложения H_2O_2 на этом катализаторе.

Пользуясь математическим аппаратом теории активных ансамблей [6], можно найти число атомов в активном центре n, сняв кривые общей A и удельной a активностей по степени заполнения α. Из анализа этих кривых известно, что общая активность проходит через максимум при $\alpha^A_{\text{макс}} = n/p$, где n — число атомов в активном ансамбле, а p — величина области миграции. То же имеет место при $\alpha^a_{\text{макс}} = (n-1)/p$. Тогда

$$n = \frac{\alpha^A_{\text{макс}}}{\alpha^A_{\text{макс}} - \alpha^a_{\text{макс}}}. \tag{1}$$

Проверка правильности нахождения n делается подстановкой в уравнение:

$$\lg \frac{A}{\alpha^n} = \lg B - \frac{p}{2{,}3}\alpha. \tag{2}$$

При правильно найденном n получаются прямые $\lg \frac{A}{\alpha^n}$ по α.

Для изучения зависимости общей и удельной активностей от степени заполнения было приготовлено 10 катализаторов нанесением палладия на силикагель № 2 (1 серия опытов), причем для каждого катализатора одновременно готовились две порции. Степень заполнения катализаторов изменялась от 0,00097 до 0,0352 моноатомного слоя. Активность катализаторов измерялась при поглощении 20 *см*^{3} смеси $H_2 + O_2$ (1 : 1) с содержанием азота 2—4%. Опыты велись в растворе дважды перегнанной HCl (0,0145N) при 25°.

На рис. 1 и 2 изображена зависимость общей и удельной активностей от степени заполнения α, причем для каждого из катализаторов приводятся средние данные для двух порций.

Анализ этих кривых показывает следующее: максимальный выход перекиси водорода наблюдается в разведенных слоях (0,003—0,005α). Кривые общей и удельной активностей имеют экстремальный характер. Максимумы общей активности (A и $A_{H_2O_2}$) лежат при $\alpha = 0{,}010-0{,}012$, удельной (a и $a_{H_2O_2}$) при $\alpha = 0{,}0040-0{,}0044$. Это означает, что активен не единичный, а n-атомный ансамбль. Применяя уравнение (1), определим n из положения максимумов на кривых общей и удельной активностей:

$$n = \frac{\alpha^A_{\text{макс}}}{\alpha^A_{\text{макс}} - \alpha^a_{\text{макс}}} = \frac{0{,}0120}{0{,}0120 - 0{,}0044} = 1{,}6 \sim 2.$$

При подстановке значения $n = 2$ в логарифмическое уравнение (2) получается прямая (рис. 3).

Найденная величина активного ансамбля палладия показывает, что каталитический синтез H_2O_2 идет на дублете [Pd_2], в отличие от единичного атома для платины при катализе гремучего газа.

Сравнение активности Pd-черни и адсорбционного катализатора Pd/SiO_2, содержащих в навеске одинаковое количество Pd (2,5 *мг*), показывает, что парциальная скорость образования H_2O_2 ($A_{H_2O_2}$) возрастает более

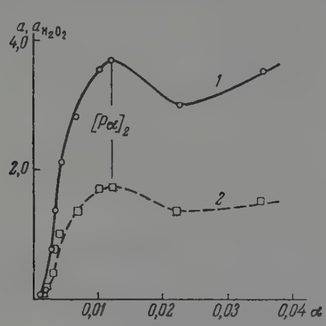


Рис. 1. Зависимость *1* — общей активности палладия при суммарном катализе *A* и *2* — при образовании H_2O_2 ($A_{H_2O_2}$) от степени заполнения катализатора α

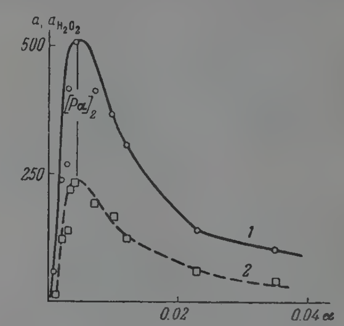


Рис. 2. Зависимость *1* — удельной активности палладия при суммарном катализе *a* и *2* — при образовании H_2O_2 ($a_{H_2O_2}$) от степени заполнения катализатора α

чем в 15 раз в случае адсорбционного катализатора за счет увеличения активных центров металла, фиксированного на носителе (табл. 3).

С р а в н е н и е п л а т и н ы и п а л л а д и я п р и с и н т е з е H_2O_2. Схема катализа гремучего газа на палладии может быть изображена в виде последовательных реакций: $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$. Если эта схема действительна также и для платины, то созданием кислых растворов можно получить и на платине заметные количества перекиси водорода.

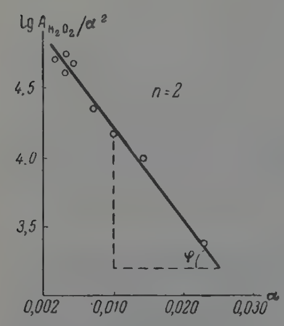


Рис. 3. Проверка правильности нахождения *n* по уравнению $\lg A/\alpha^n = \lg B - p/2{,}3\,\alpha$

Были исследованы четыре платиновых катализатора (платина на силикагеле) с $\alpha = 0{,}0239$; 0,0178; 0,0154 и 0,0050. Готовились катализаторы адсорбцией аммиаката платины на том же силикагеле, что и палладиевые катализаторы, и восстанавливались при 300°. Активность измерялась при поглощении 20 *см*^{3} смеси в растворе HCl (0,0142*N*) при 25° (табл. 4). Здесь же, для сравнения, приводятся активности Pd-катализаторов с близкой степенью заполнения, а также значения констант первого порядка, найденных при изучении разложения H_2O_2 на этих же катализаторах.

Как видно, только на одном платиновом катализаторе ($\alpha = 0{,}0054$) получили заметный выход перекиси водорода, на всех остальных — незначительные.

Общая скорость катализа *A* на платине и палладии сравнима. Она заметно меньше на том Pt-катализаторе, где больше всего получается H_2O_2. Для этого же катализатора K_I имеет наименьшее значение; видимо, перекись способна образовываться на «вялых» платиновых катализаторах, активность которых по какой-либо причине понижена. На активных же катализаторах получается ~95% воды, причем увеличение концентрации

Таблица 3

Катализатор	Относительный выход, H_2O_2, γ	Общая скорость катализа, A	Скорость катализа в направлении H_2O_2, $A_{H_2O_2}$
Pd-чернь	41,1	0,11	0,04
Pd/SiO_2 (Pd — 0,50%)	42,1	1,63	0,68

Таблица 4

Металл	Степень заполнения, α	Относительный выход H_2O_2, γ	Общая скорость катализа, A	Скорость катализа в направлении H_2O_2, $A_{H_2O_2}$	$k_I \cdot 10^4$
Pt	0,0050	5,8	2,77	0,22	6,00
Pt	0,0054	26,7	0,87	0,28	0,14
Pd	0,0042	40,1	2,12	1,00	—
Pt	0,0018	6,2	1,41	0,11	3,04
Pd	0,0012	39,2	3,72	1,73	2,00
Pt	0,0239	2,7	3,59	0,13	—
Pd	0,0227	37,4	3,00	1,34	

HCl не повышает выхода H_2O_2. Таким образом, механизм катализа гремучего газа на платине и палладии не одинаков. Палладиевые центры $[Pd_2]$, в качестве первичного продукта, синтезируют перекись водорода, а платиновые $[Pt_1]$ — воду.

Механизм образования H_2O_2 при катализе гремучего газа на палладии. Синтез воды на платине. Несмотря на довольно хорошую изученность катализа гремучего газа, механизм элементарного каталитического акта окончательно еще не установлен. Так, в случае платины, как катализатора, для реакции в газовой фазе высказывались в основном две точки зрения на механизм катализа — Гиншельвуда и Лэнгмюра. По Гиншельвуду, необходимым условием протекания реакции является совместная адсорбция кислорода и водорода на поверхности катализатора. Соединение H_2 и O_2 происходит тогда, когда молекула водорода адсорбируется на участке, на котором адсорбирован кислород. По Лэнгмюру, реакция происходит при ударе молекул водорода об адсорбированные атомы кислорода. Однако более поздние работы Гиншельвуда и Донелли, Таннера и Тэйлора показали, что реакция на платине идет гораздо сложнее.

Для реакции катализа гремучего газа на платине в жидкой фазе также еще нет определенного взгляда на механизм реакции. Ряд исследователей [7—9] пришли к выводу, что катализ гремучего газа на платине может протекать как по химическому, так и по электрохимическому механизму. В работе А. И. Шлыгина [9], в которой применялась электрохимическая методика в сочетании с кинетическими измерениями, изучалось влияние состава реакционной смеси, характера электролита и предварительного насыщения поверхности катализатора-электрода (платины) на скорость катализа гремучего газа. На основании полученных данных, без детальной теоретической трактовки, автор делает вывод, что схема Гиншельвуда при проведении реакции в жидкой фазе не имеет места, а схема Лэнгмюра реализуется только при составах газовой смеси с большим содержанием кислорода.

Механизм катализа гремучего газа на палладии в растворе изучен еще меньше. В настоящей работе было показано, что этот механизм на Pd и Pt существенно различен. При объяснении различия механизма катализа на платине и палладии исходили из следующего: из литературных

данных известно, что предварительное насыщение кислородом активирует платину [2, 10]. Адсорбция кислорода платиной сопровождается разрывом обеих связей в молекуле O_2, причем образуется промежуточный комплекс PtO, способный восстанавливаться водородом. При этом получаются свободные атомы водорода, которые дают начало цепи [2]:

$$PtO + H_2 \rightarrow Pt + OH + H \text{ и т. д.}$$

В случае палладия, обладающего большим сродством к водороду, чем к кислороду, следует допустить преимущественную адсорбцию водорода

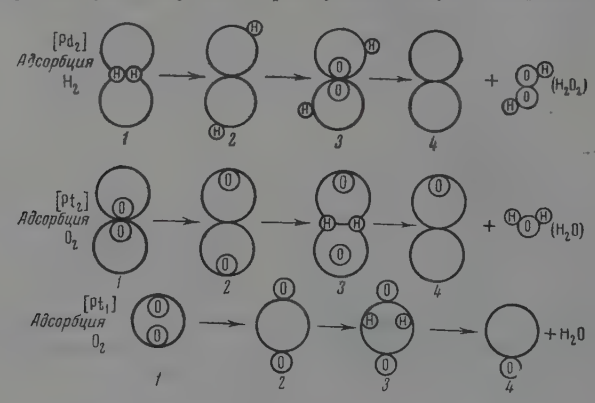


Рис. 4. Схема механизма образования H_2O_2 на палладии и H_2O на платине при катализе гремучего газа

на поверхности палладия с активацией молекулы водорода в форме диссоциированного атома: $Pd + H_2 \rightarrow PdH$ [11—13]. Поэтому последующая адсорбция кислорода может дать другие продукты, чем это имеет место в случае Pt.

Предлагаемый механизм катализа гремучего газа на палладии основан на первичной адсорбции водорода:

I стадия — адсорбция водорода на активном центре $[Pd_2]$ с диссоциацией на атомы:

$$\left[\frac{Pd}{Pd}\right] + H_2 \rightarrow \left[\frac{Pd}{Pd}\right]\begin{matrix}H\\H\end{matrix}.$$

II стадия — адсорбция кислорода с образованием адсорбированного радикала HO_2 или ионной пары $H^+ + HO_2^-$;

$$\left[\frac{Pd}{Pd}\right]\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + O_2 \rightarrow \left[\frac{Pd}{Pd}\right]\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix} \quad \text{или} \quad \left[\frac{Pd}{Pd}\right]\begin{matrix}H^+\\HO_2^-\end{matrix}.$$

III стадия — образование молекулы H_2O_2 или HO_2^--иона:

$$\left[\frac{Pd}{Pd}\right]\begin{matrix}H^+\\HO_2^-\end{matrix} \rightarrow Pd + \underset{\text{в газовой фазе}}{H_2O_2} \quad \text{или} \quad \left[\frac{Pd}{Pd}\right] + \underset{\text{в растворе}}{\frac{H_3O^+}{HO_2^-}}.$$

Геометрия процесса образования H_2O_2 на палладии и воды на платине с учетом первичной адсорбции водорода или кислорода дается следующей схемой (рис. 4). Для сравнения в качестве основной структуры возьмем дублет $[Me_2]$.

Палладий: первично адсорбированная молекула водорода [1] диссоциирует на атомы, которые распределяются на двухатомном активном центре палладия [2] таким образом, чтобы молекула кислорода была способ-

на адсорбироваться с разрывом только одной связи [3]. Именно это создает геометрические и химические возможности сохранения —О — О — цепочки, необходимой для образования молекулы H_2O_2 [4], что и реализуется на палладии.

Платина: первичная адсорбция кислорода на двухатомном платиновом центре (1) также может привести к диссоциации его на атомы, т. е. к разрыву обеих связей в молекуле O_2(2). Но этим уничтожается —О—О— связь, необходимая для образования перекиси, и, наоборот, создаются структурные предпосылки, благоприятные для образования воды [4]. Такую же картину можно представить и для одноатомного платинового центра [Pt_1].

Таким образом, основное различие механизма катализа гремучего газа на платине и палладии заключается в разрыве, в первом случае двух (на Pt), а во втором (на Pd) только одной связи в молекуле кислорода, что сохраняет кислородную цепочку —О—О— и делает возможным образование H_2O_2.

Судя по тому, что на платине все же образуется некоторое количество перекиси водорода, на ней есть небольшая доля центров, на которых процесс идет по типу палладия, т. е. с первичной адсорбцией и диссоциацией молекулы H_2.

В работе [14], посвященной изучению состояния адсорбированного кислорода на угле (в присутствии кислот), также высказывалось мнение, что перекись может образовываться только за счет свежеадсорбированного кислорода. Если кислород продолжительное время связан с поверхностью угля, то он распадается на атомы, что приводит к образованию воды.

Выводы

1. Показано, что при каталитическом образовании H_2O_2 на палладии объемные процессы не играют существенной роли.

2. Изучение зависимости выхода H_2O_2 от концентрации палладия на силикагеле и расчет кривых по теории активных ансамблей показали, что максимальный выход H_2O_2 наблюдается в разведанных слоях ($\alpha = 0{,}003$——0,005), и что активным ансамблем при синтезе H_2O_2 является палладиевый дублет [Pd_2]. Сопоставление палладиевой черни с адсорбционными катализаторами показало, что эти последние обладают значительно большей активностью на единицу веса и способны давать такие же высокие выходы H_2O_2.

3. Сравнение платины и палладия, нанесенных на силикагель, при синтезе H_2O_2 из элементов показало, что платина в присутствии отравителей дает лишь незначительные выходы H_2O_2 и что, таким образом, палладий является специфическим катализатором при синтезе H_2O_2 из элементов.

4. Рассмотрение структурных соотношений при катализе гремучего газа показывает, что образование H_2O_2 на дублете [Me_2] возможно в том случае, если первым актом является адсорбция H_2 с диссоциацией на атомы, а вторым — адсорбция молекулы O_2 с разрывом только одной связи, т. е. с сохранением характерной перекисной группировки —О—О—. Поэтому синтез H_2O_2 может идти только на тех металлах, у которых адсорбционное сродство к водороду является особенно высоким и бóльшим, чем к кислороду. Это объясняет специфическое действие палладия при этой реакции и непригодность для этих целей платины.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
4.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА*

1. Т. А. Поспелова, Н. И. Кобозев и Е. Н. Ёремин, Ж. физ. химии, 35, 298, 1961.
2. Н. И. Кобозев, В. Л. Анохин, Z. phys. Chem., Abt. B. 13, 1931.
3. М. В. Поляков, Ж. физ. химии, 7, 453 1933; 8, 954, 1934; М. В. Поляков и А. Г. Элькенбард, Ж. физ. химии, 6, 1241, 1249, 1932; М. Поляков и И. Малкин, Acta phys.- chim. URSS, 2, 211, 1935.
4. R. P. Donelly, C. N. Hinschelwood, J. Chem. Soc., 131, 1727, 1929.
5. Н. А. Решетовская, Диссертация, МГУ, 1947.
6. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 13, 1939; 14, 663, 1940.
7. K. A. Hoffman und L. Zipfel, Ber., 53, 298, 1920; 55, 573, 1922.
8. С. Левина, Р. Розентретер, Ж. физ. химии, 13, 1939.
9. А. И. Шлыгин, Уч. зап. Казахск. ун-та, 13, Химия, 1951.
10. K. A. Hoffman, Ber., 55, 1265, 573, 1922; 56, 1166, 1922.
11. T. Tucholski, Z. phys. Chem., 40, 331, 1938.
12. M. Traube, Ber., 15, 222, 659, 1882.
13. K. Tanaka, Biochem. Z., 157, 425, 1925.
14. Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 32, 327, 1941; Р. Х. Бурштейн и Н. Д. Миллер, Ж. физ. химии, 23, 43, 1949.

PALLADIUM CATALYZED SYNTHESIS OF HYDROGEN PEROXIDE FROM THE ELEMENTS.

II. THE ACTIVE CENTERS OF PALLADIUM IN THE SYNTHESIS OF H_2O_2

T. A. Pospelova and *N. I. Kobozev (Moscow)*

Summary

The dependence of the total (A) and specific (a) activities upon the degree of coverage (α) of Pd adsorption catalysts on silica gel in the catalysis of oxyhydrogen gas has been investigated. It has been shown that maximum yield of H_2O_2 takes place in dilute layer ($\alpha = 0.003$—0.005). It has been shown with the aid of the Kobozev active ensemble method that in the synthesis of H_2O_2 from the elements the palladium duplet (Pd_2) is active. A comparison of Pt and Pd applied to silica gel showed that the former gives only insignificant yields of H_2O_2 in the presence of poisons and that Pd is a specific catalyst for synthesis of H_2O_2 from the elements. The specificity is explained by the primary adsorption of hydrogen and secondary of oxygen owing to which the oxygen link — O — O— is preserved and geometric grounds are created for the formation of hydrogen peroxide.

---

* В. Ж. физ. химии, 35, 305, 1961 г. пропущены литературные ссылки: 6а. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова, Ber, 58, 1298, 1925. 7а. R. Willstätter und H. Kraut, Ber, 56, 149, 1923.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 3

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик

В ранее выполненной работе [1] было обнаружено, что при введении в электролит восстановителей типа $C_2O_4^{2-}$ или J^- происходит значительное ускорение реакции анодного растворения германия *n*-типа. Этот эффект наблюдается при потенциалах, более положительных, чем 0,5 V, т. е. в области потенциалов, где кинетика электродного процесса лимитируется диффузией дырок из глубины полупроводника к его поверхности. Поляризационные кривые, снятые в растворах $1N$ $K_2C_2O_4 + 0{,}1\ N$ HCl и $1N$ KJ + + 0,1 N HCl, не имели тока насыщения дырок, столь характерного для процесса электрохимического растворения германия *n*-типа.

Для более детального изучения этого явления и выяснения его механизма в настоящей работе был использован метод тонких пластин с обратно смещенным $p - n$ переходом [2].

Экспериментальная часть

В качестве электрода применялась круглая пластинка из германия *n*-типа с удельным сопротивлением 20 Ω *см* и диффузионной длиной 1 *мм*. Исходная толщина пластинки составляла 200 μ. На одной из сторон пластинки путем вплавления индия создавался $p - n$ переход общей площадью 0,04 *см*². На этой же стороне вплавлялся кольцевой омический контакт. Вся пластинка с выводом изолировалась силиконовым лаком, а затем чистым парафином, за исключением участка, противолежащего $p - n$ переходу и равного ему по площади. При помощи химического травления в СР-4 толщина *n*-области пластинки была уменьшена до 15—17 μ.

Потенциал такого германиевого электрода измерялся против насыщенного каломельного полуэлемента при различных плотностях тока как при подаче обратного смещения на $p - n$ переход, так и при разомкнутой внешней цепи между омическим контактом и вплавленным индием.

Все опыты проводились при 20 ±0,5°. Потенциалы пересчитывались на нормальную водородную шкалу.

Подавая то или иное обратное смещение на $p - n$ переход оказывалось возможным увеличивать или уменьшать ширину зоны, обедненной носителями тока и тем самым уменьшать или увеличивать толщину слоя германия, граничащего с электролитом.

Такая методика позволяла изучать кинетику электрохимических реакций в условиях регулируемого объема полупроводника и разграничивать явления, связанные с генерацией дырок в объеме и на поверхности.

Для объяснения обнаруженного в работе [1] эффекта было сделано следующее предположение. Восстановители типа ионов оксалата или йода окисляются на германиевом аноде не с потреблением дырок, а с инъекцией электронов. Поэтому сам процесс окисления восстановителей не может лимитироваться диффузией дырок из глубины электрода. В результате инъекции электронов и повышения их концентрации на поверхности электрода создается сильное электрическое поле, которое в свою очередь способствует появлению на поверхности большего количества дырок главным образом из-за дрейфа. Это и приводит к ускорению реакции анодного растворения германия *n*-типа, лимитирующейся концентрацией дырок на границе раздела германий — электролит.

При использовании в качестве восстановителя ионов йода появление дополнительного количества дырок в поверхностном слое германия также

возможно и за счет обратного процесса — восстановления молекулярного йода по механизму Геришера и Бека [3].

Для проверки высказанного предположения о механизме обсуждаемого процесса были выполнены поляризационные измерения на тонких германиевых пластинках *n*-типа без подачи и с подачей на *p* — *n* переход напряжения в запорном направлении.

В качестве восстановителей, так же как и в работе [1], использовались оксалат калия и йодистый калий. Кроме того, аналогичные изменения были проведены при введении в раствор феррицианида калия, который способен восстанавливаться на германиевом электроде с захватом электронов из валентной зоны, и тем самым облегчать процесс анодного растворения германия [3].

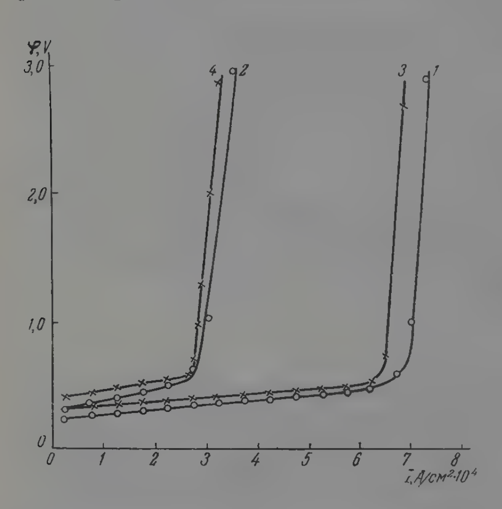


Рис. 1. Влияние оксалата калия на потенциал анодного растворения германия: *1*—0,1 *N* HCl+ +1,0 *N* $K_2C_2O_4$, внешняя цепь *p* — *n* перехода разомкнута; *2* — 0,1*N* HCl +1,0 *N* $K_2C_2O_4$, на *p* —*n* переход подано обратное смещение; *3*—0,1 *N* HCl, внешняя цепь *p* — *n* перехода разомкнута; *4* — 0,1 *N* HCl, на *p* — *n* переход подано обратное смещение

Полученные поляризационные кривые приведены на рис. 1—3. Во всех случаях, когда измерения производились с обратно смещенным *p* — *n* переходом (кривые *2*, *4*), на него подавалось напряжение 5 V, что соответствовало распространению объемного заряда на ~10 μ [4] и уменьшению толщины слоя германия, граничащего с электролитом, и не обедненного носителями тока, до 5—7 μ.

В отличие от данных, полученных в работе [1], все поляризационные кривые, снятые на тонких пластинках, имеют ясно выраженный предельный ток при потенциалах, более положительных, чем 0,5 V. Этот ток соответствует току насыщения дырок, потребляемых при реакции растворения германия. Величина его сравнительно мало изменяется при введении в раствор 0,1 *N* HCl восстановителей типа $C_2O_4^{2-}$ или J^-, но сильно зависит от присутствия $K_3Fe(CN)_6$.

Подача обратного смещения на *p* — *n* переход увеличивает ширину зоны, обедненной носителями тока, и как бы уменьшает геометрические размеры электрода. Поэтому число дырок, генерируемых в объеме полупроводника, в этом случае будет меньше.

Это и является причиной уменьшения тока насыщения дырок на кривых φ — *I*, снятых при подаче на *p* — *n* переход запорного напряжения [2].

Полученные экспериментальные данные позволяют однозначно решить вопрос об источниках дырок, появляющихся на поверхности германия в случае присутствия в растворе восстановителей.

Если сравнить данные, полученные на толстых пластинках [1], с результатами настоящей работы, выполненной на пластинках, толщина ко-

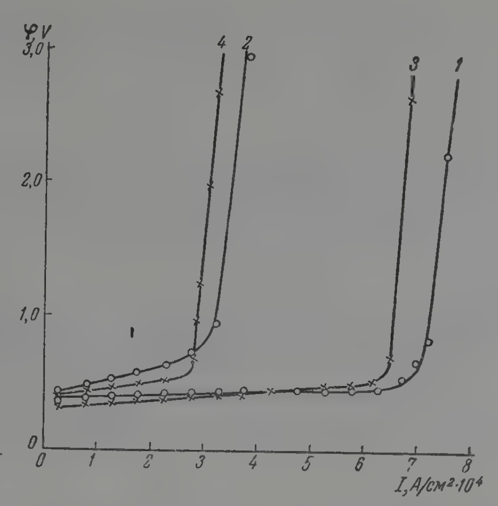


Рис. 2. Влияние йодистого калия на потенциал анодного растворения германия: *1* — 0,1 *N* HCl + 1,0 *N* KJ, внешняя цепь *p* — *n* перехода разомкнута; *2* — 0,1 *N* HCl + 1,0 *N* KJ, на *p* — *n* переход подано обратное смещение; *3* — 0,1 *N* HCl, внешняя цепь *p* — *n* перехода разомкнута; *4* — 0,1 *N* HCl, на *p* — *n* переход подано обратное смещение

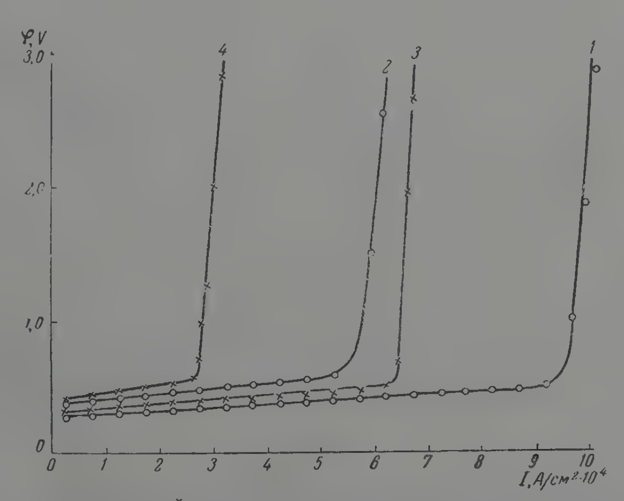


Рис. 3. Вияние феррицианида калия на потенциал анодного растворения германия: *1* — 0,1 *N* HCl + 0,05 *N* $K_3Fe(CN)_6$, внешняя цепь *p* — *n* перехода разомкнута; *2* —0,1 *N* HCl+ +0,05 *N* $K_3Fe(CN)_6$, на *p* — *n* переход подано обратное смещение; *3* —0,1 *N* HCl, внешняя цепь *p* — *n* перехода разомкнута; *4* — 0,1 *N* HCl, на *p* — *n* переход подано обратное смещение

торых гораздо меньше диффузионной длины, то окажется, что в первом случае эффект увеличения скорости анодного растворения германия несравнимо больше. В случае толстых пластинок ток насыщения дырок не наблюдается даже при плотностях тока, меньших 10^{-2} А/*см*^{2}. На тонких пластинках, как уже отмечалось выше, различие токов насыщения в присутствии восстановителей и без них сравнительно невелико. Уже один этот факт заставляет предположить, что дополнительное количество дырок, появляющихся на поверхности германия в результате участия ионов $C_2O_4^{2-}$ и J^- в электрохимической реакции, не образуется непосредственно на поверхности электрода, а в основном доставляется из глубины полупроводника. Это положение особенно хорошо подтверждается в опытах, проведенных с подачей обратного напряжения на $p-n$ переход германиевого электрода.

Действительно, если бы увеличение тока при введении в электролит $C_2O_4^{2-}$ или J^- ионов вызывалось только резким увеличением тока обмена, например, из-за реакции

$$J^- - e \rightleftarrows \frac{1}{2} J_2 ,$$

то дырки, появляющиеся по механизму Геришера и Бека [3] при реакции:

$$\frac{1}{2} J_2 + e \rightarrow J^-,$$

должны были бы образовываться непосредственно на поверхности электрода. В этом случае увеличение тока насыщения было бы одинаковым как при разомкнутой цепи $p-n$ перехода, так и при подаче на него обратного напряжения. Именно такой факт имеет место при добавке в электролит феррицианида калия (рис. 3).

Оксалат и йодид практически не оказывают влияния на ток насыщения при поданном обратном смещении на $p-n$ переход. Следовательно, дырки, появляющиеся при этом на поверхности, не образуются на ней непосредственно, а приходят из глубины полупроводникового электрода. При подаче на $p-n$ переход обратного напряжения (5 V) обедненный слой занимает большую часть объема электрода. Образующимся в этом слое дыркам практически уже нельзя двигаться к поверхности электрода. Поэтому электрическое поле, образующееся в результате инъекции электронов при окислении ионов C_2O_4 и J^-, будет притягивать к поверхности лишь те дырки, которые возникают в сравнительно тонком слое германия на границе с электролитом. Отсюда увеличение тока насыщения в случае присутствия восстановителя в растворе при разомкнутой цепи $p-n$ перехода гораздо больше, чем при подаче на него обратного смещения.

При сравнении кривых *2*, *4* рис. 1 и 2 видно, что увеличение тока насыщения при введении в раствор ионов J^- несколько больше, чем в случае ионов $C_2O_4^{2-}$. Это обстоятельство связано с частичным обратным восстановлением молекулярного йода по механизму Геришера и Бека.

Выводы

1. Методом поляризационных измерений на тонких германиевых электродах с $p-n$ переходом изучалась кинетика анодного растворения германия n-типа в 0,1 N HCl в присутствии восстановителей.

2. Показано, что ускорение реакции растворения германия при введении в раствор восстановителей типа $C_2O_4^{2-}$ и J^- в основном имеет место из-за дополнительного притока дырок из глубины полупроводника к его поверхности. Этот приток дырок вызывается действием электрического поля, возникающего в результате инъекции электронов в германии при окислении восстановителей.

Поступила
19.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Докл. АН СССР, **127**, 1959.
2. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Докл. АН СССР, **122**, 632, 1958.
3. Gerisher, Beck, J. phys. Chem. (N. F.), 13, 389, 1957,
4. Shockley, Bell. System Techn. J., **28**, 435, 1949.

ANODIC SOLUTION OF GERMANIUM IN THE PRESENCE OF REDUCING AGENTS

E. A. Efimov **and** ***I. G. Erusalimchik*** (*Moscow*)

Summary

The mechanism of acceleration of the solution of *p*-type germanium on adding reducing agents such as $C_2O_4^-$ and I^- to the solution has been investigated. By means of polarization measurements on thin germanium plates with *p-n* function it has been shown that this effect is caused by the additional flow of holes from the bulk of the semiconductor to its surface. The flow is due to the action of the electrical field generated as a result of the injection of electrons into germanium during oxidation of the reducing agent.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

О РАВНОВЕСИИ В ТРОЙНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ С ВЫСАЛИВАНИЕМ

К. Н. Баранов

Изучению тройных расслаивающихся систем уделено значительное внимание ввиду важности этого вопроса как в теоретическом, так и в практическом отношениях. Различные авторы при исследовании таких систем стремились раскрыть отдельные стороны этого явления. Одни делали попытки отыскать закономерности в распределении компонентов по фазам, другие — теоретически объяснить применяемые на практике процессы экстрагирования и высаливания, третьи — занимались исследованием упругости пара таких систем и т. д.

При рассмотрении подобных систем, с точки зрения распределения сорастворимого компонента по фазам, можно воспользоваться законом распределения Нернста, если сорастворимый компонент не будет влиять на взаимную растворимость двух несмешивающихся жидкостей. Закон распределения Нернста можно применить к реальным системам после введения ряда поправок. Различными авторами был предложен ряд эмпирических зависимостей [1—3], в которых главным образом учитывалась точность определения составов сопряженных растворов, по которым строится бинодальная кривая.

Расположение конод дает графическое представление о распределении компонентов по фазам.

В трехкомпонентных жидкостных системах с одной парой частично смешивающихся компонентов коноды при их продолжении пересекаются в одной точке, лежащей на продолжении одной стороны треугольника, отвечающей частично смешивающейся паре компонентов. Эта закономерность может быть выражена математическим уравнением, вывод которого аналитическим и геометрическим методами был дан Д. Н. Тарасенковым [4]:

$$x = \frac{x_1 y_2 - x_2 y_1}{y_2 - y_1}, \tag{1}$$

x_1 и x_2 — концентрации одного из частично смешивающихся компонентов в нижнем и верхнем слоях, y_1 и y_2 — концентрации сорастворимого компонента в тех же слоях, x — абсцисса точки пересечения конод.

Справедливость этого уравнения была проверена на значительном числе подобных систем [5], хотя встречаются отдельные работы, в которых имеются указания на то, что в них правило о пересечении конод не было подтверждено [6].

Далее был теоретически рассмотрен вопрос о применимости правила о пересечении конод в одной точке к тройным расслаивающимся системам с двумя парами частично смешивающихся компонентов. В случае наличия одного общего гетерогенного поля коноды при их продолжении должны пересекаться в вершине концентрационного треугольника, образованной сторонами его, отвечающими двум парам частично смешивающихся компонентов.

Уравнение распределения в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{x_1}{x_2} \tag{2}$$

Этот вывод был подтвержден исследованием системы бензол — муравьиная кислота — бромоформ [7].

Что касается других типов диаграмм: с двумя парами, с тремя парами частично смешивающихся компонентов, с двумя критическими точками, — то в литературе или отсутствуют данные, по которым можно было бы проверить правило о пересечении конод или они ограничены. Изучение такого рода систем обычно ограничивалось выяснением общего характера поведения системы и принципиального направления конод.

Особый интерес в теоретическом и практическом отношении представляют трехкомпонентные расслаивающиеся системы, одним из компонентов которых является соль. Общий вид диаграммы состояния тройных расслаивающихся систем с высаливанием довольно подробно разобран в работе Р. В. Мерцлина [8].

Для случая трехкомпонентной расслаивающейся системы с высаливанием также можно вывести уравнения, дающие возможность вычисления координат точки пересечения конод, находящейся вне треугольника и не на продолжении одной из его сторон [9].

Для отыскания этих уравнений воспользуемся косоугольной системой координат, где угол между осями составляет 60°. Любую коноду можно выразить уравнением прямой, проходящей через две данные точки:

$$\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1}, \tag{3}$$

где x_1 и y_1, x_2 и y_2 — координаты (концентрации) сопряженных растворов выбранной коноды.

Возьмем другую коноду с координатами (концентрациями) сопряженных растворов x_3 и y_3, x_4 и y_4 и выразим ее также уравнением:

$$\frac{x - x_3}{x_4 - x_3} = \frac{y - y_3}{y_4 - y_3}. \tag{4}$$

В точке пересечения двух данных конод координаты x и y для них будут общими. Решив два выше приведенных уравнения (3) и (4) с двумя неизвестными x и y, мы таким образом найдем координаты точки пересечения конод:

$$x = \frac{(x_4 - x_3)(x_1y_2 - x_2y_1) - (x_2 - x_1)(x_3y_4 - x_4y_3)}{(x_4 - x_3)(y_2 - y_1) - (x_2 - x_1)(y_4 - y_3)}; \tag{5}$$

$$y = \frac{(y_4 - y_3)(x_2y_1 - x_1y_2) - (y_2 - y_1)(x_4y_3 - x_3y_4)}{(y_4 - y_3)(x_2 - x_1) - (y_2 - y_1)(x_4 - x_3)}. \tag{6}$$

Экспериментальная часть

Мы исследовали системы состава: соль — этиловый спирт — вода, что объясняется наличием достаточно удовлетворительных методов количественного определения соли и этилового спирта.

Исследование равновесия производилось в специальном стеклянном сосуде цилиндрической формы, помещенном в водяной термостат; температура регулировалась с точностью ±0,1°.

Содержание спирта определялось по плотности дистиллата. Взятая в достаточном количестве проба (40—50 г) после взвешивания разбавлялась водой и перегонялась в колбе Вюрца почти досуха; отгон взвешивался, и определялся его удельный вес при помощи дилатометра; по алкоголеметрическим таблицам определялась концентрация спирта в отгоне, а затем рассчитывалось процентное содержание спирта во взятой пробе. В тех случаях, когда жидкие фазы находились в равновесии с твердой фазой, производился анализ последней по методу остатка Шрайнемакерса [10].

С и с т е м а с у л ь ф а т м а г н и я — э т и л о в ы й с п и р т — в о д а п р и 50°. Данная система изучалась различными авторами [11]. Было установлено, что она не расслаивается при 25° и твердая фаза, находящаяся в равновесии с жидкой фазой, имеет состав $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. При 50° данная система уже расслаивается. Это является подтверждением существующего положения [8], что каждая система с высаливанием имеет нижний температурный предел, ниже которого расслаивание не происходит. Для исследования равновесия были взяты следующие препараты: 1) сульфат магния квалификации «чистый». По данным анализа этот препарат содержал

48,81% $MgSO_4$ и 51,19% H_2O, что соответствует теоретическому содержанию этих веществ в $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 2) спирт этиловый ректификат дважды перегонялся, он имел d_4^{20} 0,80825, что соответствует 93,6% спирта и 6,4% воды; 3) вода дистиллированная, дважды перегнанная.

Количественному определению подвергались два компонента — этиловый спирт (методом, указанным выше) и сульфат магния. В целях повышения точности определения составов сопряженных растворов нами была выбрана методика двойного контроля количественного определения сульфата магния. Кратко содержание ее заключается в следующем: стаканчик со взятой навеской пробы помещался в сушильный шкаф с терморегулятором; высушивание производилось при 175—180° до постоянного веса. При этих условиях весовая форма сульфата магния будет $MgSO_4 \cdot H_2O$. Далее каждая проба от первого определения растворялась в воде, и количество сульфата магния определялось пирофосфатным методом. Весовая форма имела состав $Mg_2P_2O_7$.

В табл. 1 приведены данные по определению процентного содержания сульфата магния в пробах, найденные первым и вторым методами.

Таблица 1

Верхний слой		Нижний слой	
I метод	II метод	I метод	II метод
0,28	0,32	30,69	30,54
0,46	0,43	29,46	29,38
1,06	1,08	27,14	27,09
1,59	1,63	24,62	24,55
3,93	4,00	20,08	20,20

Из табл. 1 видно, что совпадение количественных определений сульфата магния двумя различными методами удовлетворительное. Процентное содержание воды в пробе определялось по разности.

Экспериментальные данные по определению составов сопряженных растворов исследованной системы приведены в табл. 2 и графически изображены на рис. 1.

Таблица 2

Состав сопряженных растворов в системе $MgSO_4$ — C_2H_5OH — H_2O

(при 50°, в вес. %)

№ колоды	Верхний слой			Нижний слой			Состав донной пробы			Состав твердой фазы
	$MgSO_4$	C_2H_5OH	H_2O	$MgSO_4$	C_2H_5OH	H_2O	$MgSO_4$	C_2H_5OH	H_2O	
				33,42	—	66,58				
				33,35	0,85	65,80	44,95	0,30	54,75	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
				32,20	2,12	65,68	44,26	0,86	54,88	
				31,40	3,06	65,54	44,42	1,18	54,40	
1	0,30	58,20	41,50	30,70	4,50	64,80	43,83	1,94	54,23	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
2	0,46	55,10	44,44	29,45	5,20	65,35				
3	1,06	48,68	50,26	27,10	5,98	66,92				
4	1,61	43,90	54,49	24,65	7,10	68,25				
5	3,92	35,30	60,78	20,20	10,60	69,20				

Таблица 3

Состав сопряженных растворов в системе $Na_2S_2O_3$ — C_2H_5OH — H_2O

(при 25°, в вес.%)

№ колоды	Верхний слой			Нижний слой			Состав донной пробы			Состав твердой фазы
	$Na_2S_2O_3$	C_2H_5OH	H_2O	$Na_2S_2O_3$	C_2H_5OH	H_2O	$Na_2S_2O_3$	C_2H_5OH	H_2O	
				43,22	—	56,78				
1	0,50	66,87	32,63	41,08	2,29	56,63	58,64	0,20	41,16	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
2	0,95	59,00	40,05	37,15	3,57	59,28				
3	1,41	55,29	43,30	35,56	3,71	60,73				
4	2,10	53,50	44,40	33,93	5,56	60,51				
5	2,74	51,65	45,61	33,10	6,22	60,68				
6	4,47	42,52	53,01	29,22	7,23	63,55				
7	7,09	37,55	55,36	26,23	10,49	63,28				

Система серноватистокислый натрий — этиловый спирт — вода. В литературе мы не встретили данных о растворимости серноватистокислого натрия в водно-спиртовых смесях. Поэтому система серноватистокислый натрий — этиловый спирт — вода нами была исследована при 25 и 50°.

Для работы был взят химически чистый препарат серноватистокислого натрия; препарат был дважды перекристаллизован из водных растворов. Количественное определение йодометрическим титрованием дало 64,04% $Na_2S_2O_3$ в перекристаллизованном $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (теоретическое содержание $Na_2S_2O_3$ — 63,90%).

Таблица 4

Состав сопряженных растворов в системе $Na_2S_2O_3 — C_2H_5OH — H_2O$
(при 50°, в вес.%)

№ коноды	Верхний слой			Нижний слой			Состав донной пробы			Состав твердой фазы
	$Na_2S_2O_3$	C_2H_5OH	H_2O	$Na_2S_2O_3$	C_2H_5OH	H_2O	$Na_2S_2O_3$	C_2H_5OH	H_2O	
1	0,06	85,19	14,75	61,92	0,60	37,48	74,78	0,45	24,77	$Na_2S_2O_3 \times$ $\times 2H_2O$
2	0,17	75,39	24,44	50,80	1,21	47,99				
3	0,91	63,85	35,24	38,39	3,72	57,89				
4	1,23	62,53	36,24	37,18	4,25	58,57				
5	2,04	57,50	40,46	34,11	4,32	61,57				
6	7,25	41,52	51,23	24,15	12,31	63,54				
7	11,08	33,70	55,22	19,92	18,11	61,97				

Спирт и вода применялись те же, что и в I системе. Количественное содержание серноватистокислого натрия в пробе определялось титрованием раствором йода. Количественное определение спирта производилось так же, как и в I системе.

Кроме того, произведена проверка растворимости серноватистокислого натрия в воде; полученные нами данные совпадают с имеющимися в литературе. Экспериментальные данные по определению составов сопряженных растворов приведены в табл. 3 и 4 (для 25 и 50°) и соответственно изображены графически на рис. 2 и 3.

Обсуждение результатов

Нами была экспериментально определена растворимость сульфата магния в водно-спиртовых растворах, содержащих малые концентрации спирта (до 4,5%), когда расслаивание не происходит. Состав твердой фазы отвечает формуле $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, что совпадает с литературными данными, так как точка перехода $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ равна 48° [12]. Растворимость сульфата магния в концентрированных растворах спирта (более 58,2%) очень незначительная и нами не определялась.

В системе $Na_2S_2O_3 — C_2H_5OH — H_2O$ при 25° и 50° концы бинодальной кривой близко расположены от сторон концентрационного треугольника, а поэтому области двухфазных равновесий (жидкость — твердая фаза) нами не исследовались. Для этой системы была изучена деформация бинодальной кривой с изменением температуры. С повышением температуры происходит неравномерное увеличение растворимости соли в воде и спирте, в первом случае оно большее, чем во втором, а поэтому «предельная» конода (конода, составы сопряженных растворов которой находятся в равновесии с твердой фазой) будет перемещаться в направлении стороны треугольника соль — спирт. Бинодальная кривая также передвигается в направлении этой же стороны треугольника, но со значительно меньшей интенсивностью, и в общем гетерогенная область двухфазного жидкого равновесия в данном температурном интервале увеличивается.

Эмпирически найденное правило о пересечении конод в одной точке выгодно отличается от эмпирических закономерностей других авторов тем, что позволяет получить ряд важных следствий, достаточно подробно рассмотренных в работе Д. Н. Тарасенкова [4]. Наше исследование пре-

Рис 1. Изотерма тройной системы: $MgSO_4$ — C_2H_5OH — H_2O при 50° (в весовых %).

Рис. 2. Изотерма тройной системы: $Na_2S_2O_3$— C_2H_5OH — H_2O при 25° (в весовых %)

следовало цель проверки применимости правила о пересечении конод к тройным расслаивающимся системам с высаливанием.

Для более точного отыскания координат точки пересечения конод мы производили вычисления для каждой пары конод; из полученных результатов вычислялось среднее арифметическое значение величины абсциссы и ординаты данной точки пересечения. Данные таких расчетов приведены в табл. 5 и 6, где по вертикали и горизонтали указаны номера конод, взятых из табл. 2, 3, 4 составов сопряженных растворов, и координаты (x и y) точки пересечения выбранных двух конод.

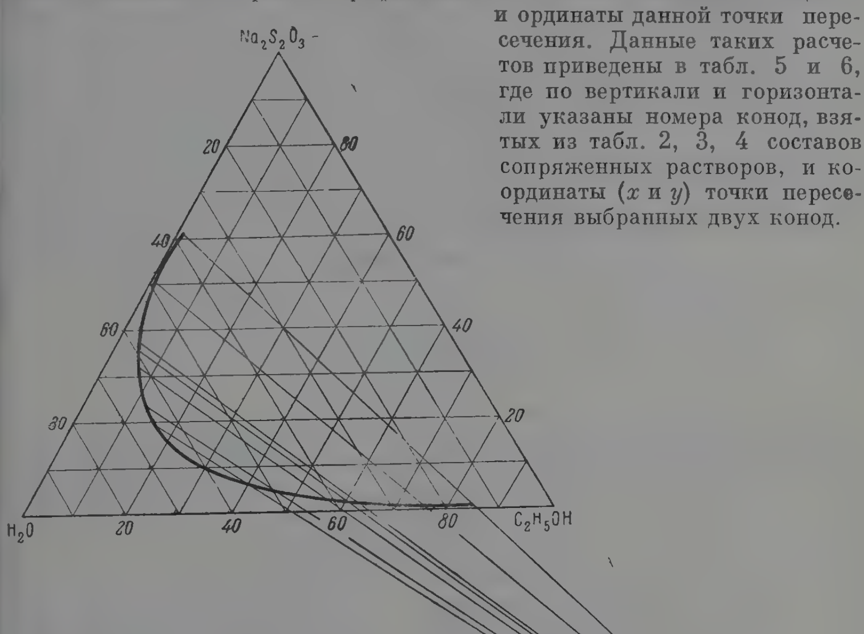


Рис. 3. Изотерма тройной системы: $Na_2S_2O_3$— C_2H_5OH— H_2O при 50° (в весовых %)

Из табл. 5 видно, что абсцисса точки пересечения конод имеет среднее значение, равное — 67,6, а ордината равна 71,9, т. е. точка пересечения конод расположена влево от оси ординат и выше оси абсцисс. Имеющиеся отклонения величин абсцисс и ординат от среднего значения могут быть объяснены недостаточной точностью количественного определения компонентов, главным образом спирта. Обычно метод количественного определения спирта, которым мы пользовались в своей работе, дает точность $\pm 0{,}5\%$. При исследовании нашей системы мы стремились повысить точность путем почти полного отгона, так как присутствующая в растворе соль ($MgSO_4$) этому не препятствует. Параллельные определения спирта во взятой пробе давали расхождение $\sim 0{,}2\%$.

Если бинодальная кривая очень пологая, и расстояние от «предельной» коноды до критической точки бинодальной кривой очень малое, то малейшая ошибка в количественном определении того или иного компонента может значительно повлиять на величину абсциссы и ординаты точки пересечения. Так, например, для системы $MgSO_4$ — C_2H_5OH — H_2O абсцисса точки пересечения 2 и 3 конод равна —57, а ордината равна 66, допустим, что определение процентного содержания спирта в одном только слое одной коноды (в верхнем слое коноды 3) определено на 0,5% меньше, то получим значение для абсциссы, уже равное —46,5, а для ординаты равное 59,5.

Таблица 5

Система $MgSO_4 - C_2H_5OH - H_2O$ при 50

Значения x					Значения y				
№ конод	2	3	4	5	№ конод	2	3	4	5
1	−52	−57	−69	−65	1	63	66	72	70
2		−60	−74	−64	2		67	76	72
3			−102	−72	3			93	75
4	Ср. = −67,6			−58	4	Ср. = 71,9			65

Таблица 6

Система $Na_2S_3O_3 - C_2H_5OH - H_2O$

Значения x							Значение y						
№ конод	2	3	4	5	6	7	№ конод	2	3	4	5	6	7
					25°								
1	−123	−133	−138	−132	−113	−112	1	120	126	129	125	113	113
2		−163	−171	−145	−108	−108	2		146	151	135	110	110
3			−207	−122	−95	−97	3			175	119	101	102
4				−85	−89	−92	4				94	97	98
5					−90	−92	5					97	99
6	Ср. = −120					−105	6	Ср. = 116,9					108
					50°								
1	220	200	197	200	203	196	1	−99	−84	−82	−84	−87	−81
2		184	180	187	196	186	2		−74	−71	−76	−82	−75
3			140	197	211	187	3			−47	−82	−91	−76
4				223	222	193	4				−98	−97	−80
5					222	180	5					−97	−72
6	Ср. = 190,6					79	6	Ср. = −80					−24

При исследовании тройных расслаивающихся систем с высаливанием, как и при изучении жидкостных систем, было замечено, что коноды, расположенные вблизи критической точки изотермы дают большее отклонение от среднего значения абсциссы и ординаты как при графическом построении, так и при вычислении по уравнениям. Это объясняется тем, что составы таких растворов уже довольно близки друг к другу, а следовательно, они не очень резко отличаются друг от друга и по ряду физических свойств (удельный вес, поверхностное натяжение и другие); это влечет за собой более трудное их разделение при расслаивании, что безусловно в какой-то мере отражается на точности количественного определения компонентов, а значит, и на положении конод в треугольной диаграмме.

Как правило, некоторые затруднения имеются и при определении составов сопряженных растворов для «предельной» коноды, так как здесь имеет место соприкосновение жидких фаз с твердой фазой. В этом случае нижний — водный слой имеет максимальную концентрацию растворенной соли и максимальную плотность, что затрудняет отделение от него твердой фазы, особенно, когда она в мелкораздробленном состоянии.

Все вышесказанное относится и к системе с серноватистокислым натрием. При исследовании этой системы точность количественного определения спирта была несколько ниже, чем при изучении системы $MgSO_4$, потому, что в конце отгона спирта из пробы (особенно нижнего слоя) происходит частичное разложение серноватистокислого натрия, и продукты этого разложения увлекаются в дистиллат. Из табл. 6 и рис. 2 и 3 следует, что точка пересечения конод в системе $Na_1S_2O_3 - C_2H_5OH - H_2O$ при 25°

расположена влево от стороны треугольника H_2O — $Na_2S_2O_3$, а при 50° — ниже стороны H_2O — C_2H_5OH.

Различное местоположение точки пересечения конод для одной и той же системы при разных температурах указывает на перемещение критической точки бинодальной кривой с одной стороны ее вершины на другую сторону. Очевидно, при какой-то температуре критическая точка должна находиться в вершине бинодальной кривой, а это связано с параллельностью конод и с положением точки их пересечения в бесконечности. Чтобы проследить более подробно изменение местоположения точки пересечения конод с изменением температуры были проведены специальные эксперименты. Точка пересечения конод может быть определена по данным двух конод. В табл. 7 приведены составы сопряженных растворов для каждой пары конод при температурах от 15 до 50° с интервалом в 5°. В этой же таблице даны вычисленные значения координат точки пересечения каждой пары конод при указанных температурах.

Таблица 7

Составы сопряженных растворов системы $Na_2S_2O_3$ — C_2H_5OH—H_2O при различных температурах

(от 15 до 50° С)

Темпера-тура, °С	Верхний слой			Нижний слой			Значение абсциссы точки пересечения	Значение ординат точки пересечения
	$Na_2S_2O_3$	C_2H_5OH	H_2O	$Na_2S_2O_3$	C_2H_4OH	H_2O		
15	4,54	42,10	53,36	30,15	7,25	62,60		
	9,83	30,35	59,82	24,10	12,39	63,51	—25,8	54,4
20	6,87	37,37	55,76	26,82	10,55	62,63		
	11,25	28,86	59,89	22,41	14,40	63,19	—41,0	65,2
25	0,95	59,00	40,05	37,15	3,57	59,28		
	7,09	37,55	55,36	26,23	10,49	63,28	—108,0	110,4
30	1,06	62,30	36,64	37,52	3,82	58,66		
	7,51	37,68	54,81	24,71	12,57	62,72	—107,0	106,5
35	1,30	63,02	35,68	37,41	3,98	58,61		
	8,09	36,60	55,31	23,68	12,93	63,39	—162,0	139,3
40	1,24	63,05	35,71	37,25	3,90	58,85		
	8,62	35,95	55,43	22,75	14,35	62,90	—165,0	140,1
45	1,21	63,43	35,36	37,05	4,32	58,63		
	9,27	35,59	55,14	21,80	15,52	62,68	—455,0	316,0
50	1,23	62,53	36,24	37,18	4,25	58,57		
	11,08	33,70	55,22	19,92	18,11	61,97	+193,0	—79,3

Анализ данных табл. 7 приводит к выводу, что критическая точка K на бинодальной кривой при 15° находится в области, обращенной к стороне треугольника H_2O — $Na_2S_2O_3$, т. е. преобладающей системой при этой температуре будет бинарная система H_2O — C_2H_5OH. С повышением температуры происходит постепенное увеличение координат точки пересечения конод благодаря приближению конод к параллельности. Графически это явление выражается в перемещении критической точки к вершине бинодальной кривой до температуры 45°.

При 50° координаты точки пересечения изменяют свои знаки, что указывает на перемещение точки пересечения конод из одного квадранта координатной системы в диаметрально противоположный. При 50° критическая точка будет находиться в области, обращенной к бинарной системе H_2O — C_2H_5OH и преобладающей будет являться система H_2O — $Na_2S_2O_3$. Все вышесказанное является подтверждением ранее высказанного

Р. В. Мерцлиным [8] положения о возможной смене преобладающей системы с изменением температуры.

Для исследованных систем был произведен пересчет составов сопряженных растворов с вес. % на мол. % и по этим данным построены изотермы растворимости. Оказалось, что форма изотермы принципиально сохраняется. Однако местоположение ее и всей области равновесия между двумя жидкими фазами в концентрационном треугольнике изменяется. Она уменьшается и перемещается к вершине треугольника, отвечающей компоненту с малым молекулярным весом. В наших системах таким компонентом является вода.

По экспериментальным данным других авторов нами были построены изотермы некоторых тройных расслаивающихся систем с высаливанием и по уравнениям (6) и (7) вычислены координаты точки пересечения конод. Так, например, система $MnSO_4 — C_2H_5OH — H_2O$ при 25°, исследованная Куно [13], удовлетворительно отвечает правилу о пересечении конод с учетом тех замечаний, которые были сделаны и в отношении наших систем. Другие подобные системы имеют значительные отклонения от правила о пересечении конод.

Выводы

1. Исследовано равновесие в трехкомпонентной расслаивающейся системе серноватистокислый натрий — этиловый спирт — вода при 25 и 50°.
2. На основании экспериментальных данных изученных тройных систем с высаливанием показано, что все коноды при их продолжении пересекаются в одной точке (в пределах ошибок опытов), т. е. подчиняются правилу о пересечении конод, предложенному Д. Н. Тарасенковым [4].
3. Указан математический метод отыскания точки пересечения конод для систем, в которых она расположена вне треугольника и не на продолжении одной из его сторон.
4. Подтверждена применимость предложенного Мерцлиным принципа превалирования к тройным системам с высаливанием.
5. На системе с $Na_2S_2O_3$ доказана экспериментально возможность смены преобладающей системы с изменением температуры.

Поступила
22.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Hand, J. Phys. Chem., 34, 1960, 1930.
2. Otmer, Tobias, Industr. Engng Chem., 33, 1240, 1941.
3. F. J. Frere, Industr. Engng Chem., 41, 2365, 1949.
4. Д. Н. Тарасенков, Ж. физ. химии, 14, 589, 1940; Ж. общ. химии, 10, 1583, 1946.
5. Д. Н. Тарасенков и И. А. Паульсен, Ж. общ. химии, 7, 2143, 1937; 8, 76, 1938; Taylor, J. Phys. Chem., 1, 461, 1897; Hand. J. Phys. Chem. 34, 1961, 1930; Wright, Thomspon, Leon, Proc. Roy. Soc., 49, 174, 1891; Waddell. J. Phys. Chem., 2, 233, 1898; Н. А. Измайлов и А. К. Франк, Ж. физ. химии, 29, 620, 1955; И. Л. Крупаткин и М. А. Бодин, Ж. общ. химии, 17, 1998, 1947; Е. Н. Зильберман, Ж. прикл. химии, 9, 941, 1953.
6. Ф. С. Меньшиков, Ж. общ. химии, 6, 926, 1953; Л. И. Щербак, С. Т. Бык, М. Э. Аэров, Ж. прикл. химии, 12, 358, 1956.
7. А. М. Авенариус и Д. Н. Тарасенков, Ж. общ. химии, 16, 1777, 1936.
8. Р. В. Мерцлин, Ж. общ. химии, 9, 1303, 1939.
9. Д. Н. Тарасенков и К. Н. Баранов, Тр. ВВИА им. Н. Е. Жуковского, вып. 321, 1949.
10. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во Академии наук СССР, 1947, стр. 678.
11. Д. Н. Тарасенков и К. Кац, Ж. общ. химии, 7, 2243, 1937.
12. Landolt-Börnstein, Phys.-chem., Tabellen I, 666, 1923.
13. E. Cuno, Ann. Physik, 25, 346, 1908.

EQUILIBRIUM OF TERNARY SYSTEMS SEPARATING OUT WITH SALTING

K. N. Baranov (Moscow)

Summary

Equilibrium in the three-component separatable system sodium thiosulfate — ethyl alcohol — water has been studied at 25 and 50° C. Based on the experimental salting out data for the above systems it has been shown that all tie lines intersect on prolongation in a single point (within the limits of experimental error) i. e. obey the Tarasenkov rule of tie-line intersection. A mathematical treatment for finding the point of intersection of tie-lines for systems in which the point is located outside the triangle and is not on a prolongation of one of its sides has been indicated. The applicability of Mertslin's predominance principle to ternary systems with salting out has been confirmed. It has been shown experimentally on a system with $Na_2S_2O_3$ that there may be a change of predominating systems with change in temperature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV *1961* *№ 3*

ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ АТОМОВ ВОДОРОДА В МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ

О. К. Скарре, М. О. Терешкевич и А. Г. Юдасина

При изучении обменной реакции между двухосновными карбоновыми кислотами и водой [1] было обнаружено, что в радикале кислоты два атома водорода из четырех, находящихся в α-положении, более подвижны, чем два других.

Причина, которая обусловливает столь большое различие в свойствах у таких по виду равноценных атомов, осталась невыясненной.

Проведение аналогичного исследования с монокарбоновыми кислотами могло бы указать, является ли данное свойство специфичным только для дикарбоновых или общим для всех. Сходство или различие в поведении моно- и дикарбоновых кислот может помочь в выяснении структуры этих веществ в водных растворах, указать в какой-то степени характер их взаимодействия с водой.

Для объяснения неравноценности атомов водорода, связанных с α-углеродным атомом в дикарбоновых кислотах [1], было выдвинуто предположение, что вода и кислота образуют комплексы за счет водородных связей. В этих комплексах могут участвовать как карбонильный, так и гидроксильный атомы кислорода кислоты. Известно, что кислород карбонильной группы сложных эфиров более склонен к образованию водородной связи, чем кислород алкоксильный [2].

Если водородные связи преимущественно будет образовывать карбонильный кислород кислоты, то строение комплекса, облегчающего отрыв одного атома, можно представить следующим образом:

```
              D
              |
            O — D
           ⋰     ⋱
         H         O
         |        //
       —C   —   C
         |        \
                   OH
```

Создание такого комплекса может способствовать обмену только одного из двух атомов водорода в том случае, если вращение вокруг C—C связи заторможено.

Имеются данные о том, что двухосновные карбоновые кислоты образуют внутримолекулярные водородные связи между гидроксильными атомами водорода и карбонильными атомами кислорода из разных карбоксильных групп [3].

Такое кольцевание может создать некоторые препятствия вращению вокруг C—C связей. Если у дикарбоновых кислот внутримолекулярные водородные связи составляют основное препятствие свободному вращению, то у монокарбоновых кислот торможение не будет значительным, а

значит, и неравноценности атомов водорода в α-положении также не будет.

Предположение о заторможенном вращении вокруг С—С связей в двухосновных кислотах за счет внутримолекулярных водородных связей не объясняет всех данных по обмену в этих веществах [1].

Так, например, янтарная кислота при 130° ведет себя в обменной реакции не так, как остальные двухосновные кислоты, в то время как при других температурах их поведение очень сходно. Способностью к образованию внутримолекулярных водородных связей аномальное поведение янтарной кислоты объяснить нельзя.

С. С. Уразовским и его сотрудниками [4, 5] было показано, что различные кристаллические модификации одного и того же вещества дают растворы, отличающиеся по свойствам. Причиной различий в свойствах является заторможенность вращения вокруг ординарных С — С связей за счет взаимного влияния атомов и межмолекулярного взаимодействия. При переходе молекулы из кристалла в раствор или при плавлении ее конфигурация не меняется.

С этой точки зрения, становится понятным аномальное поведение янтарной кислоты. Известно, что янтарная кислота, как и другие дикарбоновые кислоты, существует в виде α- и β-модификаций. Переход из β-модификации, устойчивой при более низких температурах, в α-модификацию происходит при 135° [6]. Поэтому обменная реакция при 130° протекает иначе, чем при 150°, когда в реакции участвует α-форма. В α-форме кислот и наблюдается неравноценность атомов водорода у α-углеродного атома.

Таким образом, одинаковая или разная подвижность атомов водорода, связанных с α-углеродным атомом, может указать на ту или иную структуру кислоты в растворе.

Обменные реакции между водой и монокарбоновыми кислотами изучались Г. П. Миклухиным [7]; а также Г. П. Миклухиным совместно с А. Ф. Рекашевой [8]. Скорость обмена была небольшой даже при 150°.

Обменные реакции между кислотами и дейтерированной серной кислотой изучены В. Н. Сеткиной и Е. В. Быковой [9]. Наиболее подвижными атомами водорода в радикале кислоты оказались в этом случае те, которые находятся в α-положении.

Нами была изучена обменная реакция между пропионовой, масляной, изомасляной, изовалериановой кислотами и водой при 150 и 170°.

Экспериментальная часть

Монокарбоновые кислоты перед проведением обменной реакции тщательно обезвоживались и разгонялись по фракциям. Фракция, отбираемая при разгонке пропионовой кислоты, имела т. кип. 140—141°, масляной кислоты 161,5—162°, изомасляной 154,5—155°, изовалериановой 175,5—176°.

Взвешенные количества кислоты и воды, обогащенной дейтерием, помещались в стеклянные ампулы, запаивались и выдерживались в термостате в течение определенного времени. Затем ампулы вскрывались, кислота нейтрализовалась избыточным количеством просушенного карбоната калия, и вода из реакционной смеси отгонялась под вакуумом. Полученная вода подвергалась тщательной очистке [10], и концентрация дейтерия в ней определялась денсиметрическим методом [11]. Количество воды и кислоты в грамматомах водорода относились как 2 : 1. По полученным данным вычислялся процент обмена [12], а также произведение числа обменявшихся атомов на коэффициент обмена αn.

Полученные данные приведены в таблице и на рисунке.

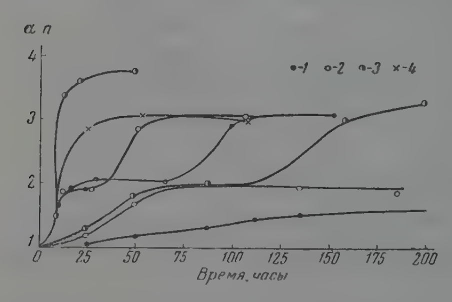
Как видно из таблицы, обмен в пропионовой кислоте при 150° не дошел до состояния равновесия даже за 300 час. У масляной кислоты при 150° кривая обмена имеет большой горизонтальный участок при αn, равном двум. Из этих двух наиболее подвижных атомов (α можно считать равным единице) один несомненно является карбоксильным, а второй находится в радикале кислоты в α-положении к карбоксильной группе [1].

При 170° кривая обмена в пропионовой кислоте также имеет довольно большой горизонтальный участок, соответствующий обмену одного атома водорода в радикале, затем поднимается кверху и опять превращается в горизонтальную прямую при αn, равном трем. Очевидно, в радикале кислоты произошел обмен второго атома водорода, находящегося в α-положении.

Вещество	t, °C	Время обмена, часы	% обмена	Вещество	t, °C	Время обмена, часы	% обмена
Пропионовая кислота	150	25	17	Масляная кислота	170	10	23
	150	50	20		170	25	23
	150	85	22		170	50	35
	150	110	24		170	100	38
	150	135	26	Изовалериановая кислота	150	26	12
	150	313	27		150	50	18
	170	11	27		150	88	20
	170	15	31		150	157	30
	170	23	31		150	198	33
	170	30	35		170	9	15
	170	65	33		170	13	34
	170	100	48		170	20	36
	170	152	52		170	64	37
Масляная кислота	150	25	14	Изомасляная кислота	170	25	35
	150	50	21		170	55	39
	150	135	22		170	100	35
	150	185	23				

Кривая обмена в масляной кислоте при той же температуре похожа на кривую для пропионовой кислоты, но горизонтальный участок, соответствующий обмену одного атома водорода в радикале, меньше.

При обмене в изовалериановой кислоте получена такая же по форме кривая, как для масляной и пропионовой при 170°, т. е. идет обмен сначала одного атома в радикале, затем другого, но верхний участок кривой не является горизонтальным, как у тех кислот, а несколько поднимается кверху. Это связано, очевидно, с тем, что у изовалериановой кислоты β-атом углерода является третичным, и атом водорода, связанный с ним, подвижнее других. Справедливость этого предположения подтверждается тем, что при 170° в радикале изовалериановой кислоты способны к обмену три атома водорода.



Обмен в монокарбоновых кислотах: *1* — в пропионовой кислоте при 150° (нижняя кривая) и при 170°; *2* — в масляной кислоте при 150° (нижняя кривая) и при 170°; *3* — в изовалериановой кислоте при 150° (нижняя кривая) и при 170°; *4* — в изомасляной кислоте при 170°

Следовательно, у монокарбоновых кислот в водных растворах атомы водорода, связанные с α-углеродным атомом, обладают различной подвижностью. И у монокарбоновых, и у дикарбоновых кислот в воде существует торможение вращения вокруг С—С связей, которое при повышении температуры исчезает. По своей структуре монокарбоновые кислоты в условиях опыта сходны с α-модификацией дикарбоновых кислот.

В изомасляной кислоте обмен изучался только при 170°. Установлено, что у нее в радикале способны к обмену два атома водорода. Так как у этой кислоты в α-положении имеется только один атом водорода, второй, подвижный в этих условиях, атом должен находиться в одной из CH_3-групп в β-положении. Очевидно, структура изомасляной кислоты в растворе такова, что облегчается обмен атома водорода в одной из CH_3-групп.

Полученные данные показывают также, что, вероятнее всего, обмен в одноосновных карбоновых кислотах, так же как и в двухосновных, проходит в комплексах с водой, образованных водородными связями. О воз-

можности образования между растворенным веществом и растворителем или между обменивающимися веществами таких ассоциатов-комплексов, обусловливающих целый ряд свойств растворов и определяющих протекание обменной реакции, говорят труды многих исследователей.

Изучавшиеся обменные реакции, согласно классификации А. И. Бродского [12], принадлежат к типу медленного обмена и, вероятнее всего, протекают по ионизационному механизму. Об ионизационном механизме свидетельствует то, что обмен происходит в α-положении к карбоксильной группе, т. е. там, где электронная плотность понижена и отрыв протона облегчен. Кроме того, в дикарбоновых кислотах обмен проходит легче, чем в монокарбоновых с одинаковым числом углеродных атомов, так как совместное действие двух групп COOH приводит к большему понижению электронной плотности во всей цепи и, в частности, у α-углеродных атомов. В соответствии с этим при увеличении длины углеродной цепочки в дикарбоновых кислотах подвижность α-водородных атомов уменьшается. Таким образом, ряд особенностей обмена в дикарбоновых кислотах позволяет считать его протекающим по ионизационному механизму, хотя облегчается он созданием ассоциатов с донором дейтерия [13].

По классификации обменных реакций, предложенной А. И. Шатенштейном [14] на основании обобщения результатов большого систематического исследования водородного обмена в неводных растворах, реакции между моно- и дикарбоновыми кислотами и водой следует отнести к группе амфотерного водородного обмена, хотя по функции субстрата обмен в дикарбоновых кислотах ближе к основному.

Как указывалось выше, поведение моно- и дикарбоновых кислот в обменной реакции очень сходно, но обмен в монокарбоновых кислотах имеет свои особенности. Из таблицы и рисунка видно, что подвижность атомов водорода в пропионовой кислоте несколько меньше, чем в масляной, а в масляной меньше, чем в изовалериановой. Несмотря на то что увеличение длины углеродной цепочки и введение CH_3-групп повышает в некоторой степени электронную плотность у α-углеродных атомов, подвижность атомов водорода в α-положении не только не падает, но даже несколько возрастает.

Объяснить это можно в том случае, если предположить, что отщепление протона происходит одновременно с подтягиванием к α-атому углерода дейтерона, и что подход дейтерона способствует вытеснению протона. Присоединение дейтерона будет происходить тем легче, чем больше электронная плотность у того атома углерода, к которому он подтягивается. Следует предположить также, что весьма сильное действие группы COOH делает отрыв протона в α-положении одинаково возможным у всех изучавшихся кислот. Присоединение же дейтерона, вытесняющего протон, будет происходить легче у изовалериановой кислоты, чем у масляной, а у масляной легче, чем у пропионовой, и в таком же порядке будет уменьшаться скорость обменной реакции.

Если принять это предположение, можно заключить, что при обмене в дикарбоновых кислотах субстрат выполняет функцию кислоты, а в монокарбоновых он является одновременно и кислотой и основанием.

Высказанное предположение о структуре монокарбоновых кислот в растворе и о факторах, определяющих их поведение в обменной реакции, не является единственным возможным объяснением, но нам оно кажется наиболее вероятным.

Выводы

1. Изучена обменная реакция между монокарбоновыми кислотами и водой при 150 и 170°.

2. Установлено, что атомы водорода, связанные с α-углеродным атомом, обладают различной подвижностью.

3. С увеличением длины углеродной цепочки и введением CH_3-групп подвижность атомов водорода в монокарбоновых кислотах растет.

Днепропетровский университет

Поступила
23.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Березовская, О. К. Скарре, М. О. Терешкевич, А. Г. Юдасина, Укр. хим. ж., 25, 45, 1959.
2. S. Searles, M. Tamres, G. Barrow, J. Amer. Chem. Soc., 75, 71, 1953.
3. А. А. Глаголева, Ж. общ. химии, 26, 41, 1958.
4. С. С. Уразовский, Молекулярный полиморфизм, Киев, 1956, стр. 155 и сл.
5. С. С. Уразовский, Тр. Харьковск. политехн. ин-та им. В. И. Ленина, 17, 147, 1958.
6. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, М., 1955.
7. Г. П. Миклухин, Ж. физ. химии, 25, 688, 1951.
8. Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева, Докл. АН СССР, 101, 881, 1955.
9. В. Н. Сеткина, Е. В. Быкова, Докл. АН СССР, 92, 341, 1953.
10. Ф. И. Березовская, О. К. Скарре, А. Г. Юдасина, М. О. Терешкевич, И. Г. Шольта, В. Ф. Гречановский, Научн. зап. ДГУ, 49, 177, 1954.
11. А. И. Бродский, О. К. Скарре, Е. И. Донцова, М. М. Слуцкая, Ж. физ. химии, 10, 1937.
12. А. И. Бродский, Химия изотопов, М., 1957, стр. 286.
13. См. [12], стр. 291.
14. А. И. Бродский, Укр. хим. ж., 22, 11, 1956.
15. А. И. Шатенштейн, Успехи химии, 28, 3, 1959.

MOBILITY OF HYDROGEN ATOMS IN MONOCARBOXYLIC ACIDS

O. K. Skarre, M. O. Tereshkevich and *A. G. Yudasina* *(Dnepropetrovsk)*

Summary

Hydrogen exchange between propionic, butyric, isobutyric and isovaleric acids on the one hand and water on the other has been investigated at 150 and 170°. It has been found that the α-hydrogen atoms possess varying mobilities. A similar behavior had been observed earlier in the case of dicarboxylic acids. The mobility of the hydrogen atoms in the monocarboxylic acids increases with increasing chain length and with the incorporation of methyl groups.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ УРАНАТОВ

I. УРАНАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНЫЕ СЛОИ $(UO_2)O_2$

Л. М. Ковба, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов и Викт. И. Спицын

В литературе имеются сведения о структурах моноуранатов магния [1], кальция [2], стронция [2], бария [3], лития [4], натрия [4], калия [4]. Однако данные о структурах уранатов щелочных элементов недостаточны *, особенно, если учесть, что у многих из них наблюдается полиморфизм. Мы поставили перед собой задачу создания более полной картины строения уранатов вообще и, в особенности, уранатов щелочных элементов.

Каких-либо экспериментальных данных о структуре безводных полиуранатов нами не найдено.

Имеющиеся в литературе сведения о структурах моноуранатов позволяют наметить их кристаллохимическую классификацию. Уран в уранатах имеет координационные числа 8 (координационный многогранник — искаженный куб) и 6 (координационный многогранник — октаэдр). В обоих случаях два расстояния U — O заметно короче остальных (уранильная группировка), т. е. куб сжат вдоль оси третьего порядка, а октаэдр — четвертого.

Атомы кислорода, не входящие в уранильную группировку, являются общими для нескольких полиэдров. Результатом этого является образование уранилкислородных слоев, а в случае координации по октаэдру — и бесконечных цепочек. Эмпирическая зависимость расстояний U — O (в том числе и в уранильной группировке) от типа координации и кратности связи дана Захариасеном [5]. Образующиеся слои являются гексагональными или псевдогексагональными, если атомы кислорода расположены по вершинам куба (моноуранаты кальция, стронция [2], лития, натрия, калия [4]) и тетрагональными или псевдотетрагональными (моноуранат бария [3], β-$UO_2(OH)_2$ [6]) в случае координации по октаэдру. Кристаллы этих соединений являются либо тетрагональными (иногда псевдотетрагональными), либо гексагональными (псевдогексагональными) в зависимости от типа уранилкислородного мотива. Если октаэдры $(UO_2)O_4$ связаны общими ребрами, то имеет место образование бесконечных цепочек $(UO_2)O_2$ (уранат магния [1]). В последнем случае кристаллы более высоких, чем ромбическая, сингоний вряд ли возможны.

Согласно Захариасену [2] связь U—O в уранильной группировке является ковалентной, а остальные связи U—O— ионные. Оба типа координации найдены и в трехокиси урана [7, 8].

Величина кратчайшего расстояния U—U различна для всех трех типов уранилкислородного мотива. Последнее обстоятельство особенно важно при изучении структур уранатов, так как в большинстве случаев экспериментально может быть достаточно надежно установлено лишь расположение атомов урана. Знание зависимости кратчайшего расстояния U—U

* В открытой печати Захариасеном [4] приведены лишь сведения об уранилкислородном мотиве в моноуранатах калия, натрия и лития.

от типа кислородного окружения позволяет установить расположение остальных атомов, в первую очередь атомов кислорода. Аналогичный метод применялся, например, при определении структуры ReO_2 [9].

Экспериментальная часть

Нами были изучены моноуранаты лития (α-модификация), натрия (β-модификация), калия, рубидия и цезия. Для моноуранатов лития и натрия были получены монокристаллы. Эти соединения исследованы методами Лауэ, качания и порошка (K-излучение Fe, Co и Cu). Моноуранаты калия, рубидия и цезия получить в виде монокристаллов не удалось, и они изучены только методом порошка. Исследование проводилось в камерах РКОП и РКД НИИФ МГУ. Интенсивности линий оценивались визуально по десятибалльной шкале, для удобства в построении шкалы принималось $I_\alpha : I_\beta = 5:1$ вместо истинного отношения 7—8 : 1. Значения параметров ячеек приведены к килоиксам.

Уранаты щелочных элементов не плавятся, не возгоняются и не растворяются без разложения. Попытки получения монокристаллов моноуранатов перекристаллизацией мелкокристаллических порошков моноуранатов из расплавов соответствующих хлоридов не увенчались успехом (вероятно, вследствие крайне малой растворимости уранатов в расплавах хлоридов). Монокристаллы α-Li_2UO_4 (с крайне незначительной примесью β-модификации) были получены сплавлением закиси-окиси урана с безводным хлористым литием, монокристаллы β—Na_2UO_4— сплавлением закиси-окиси урана со смесью карбоната и хлорида натрия. Получить этими и аналогичными способами монокристаллы моноуранатов калия, рубидия и цезия не удалось.

Мелкокристаллические порошки исследуемых уранатов были получены спеканием эквимолекулярных количеств трехокиси урана и соответствующих карбонатов. Пикнометрически была определена плотность полученных препаратов. Она составляла 6,13; 5,51; 4,66; 5,42 и 6,04 соответственно для α-Li_2UO_4, β-Na_2UO_4, K_2UO_4, Rb_2UO_4, Cs_2UO_4. В литературе [10] для моноуранатов лития, натрия и калия приводятся значения $\rho_{пикн}$ 6,61; 5,06 и 4,98.

На основании симметрии лауэграмм и рентгенограмм качания, а также определения периодов идентичности по различным кристаллографическим направлениям нами было установлено, что α-Li_2UO_4 и β-Na_2UO_4 кристаллизуются в ромбической сингонии со следующими параметрами решетки

$$\alpha\text{-}Li_2UO_4;\ a = 6{,}06;\ b = 5{,}13;\ c = 10{,}52;$$

$$\beta\text{-}Na_2VO_4;\ a = 5{,}97;\ b = 5{,}795;\ c = 11{,}68.$$

Параметры ячеек даны после уточнения по дебаеграммам. В обоих случаях дифракционный класс $mmmF$———, на ячейку приходится четыре формульных единицы. Рассчитанные значения $\rho_{рент}$ для α-Li_2UO_4 и βNa_2UO_4 составляют соответственно 6,43 и 5,73. Эти данные заметно выше значений $\rho_{пикн}$, что, по-видимому, объясняется легким разложением моноуранатов на воздухе с образованием карбонатов, уже незначительная примесь которых сильно влияет на $\rho_{пикн}$.

Дебаеграммы моноуранатов калия, рубидия и цезия удалось проиндицировать с параметрами тетрагональных объемноцентрированных ячеек: $a = 4{,}335$; $c = 13{,}10$ для K_2UO_4; $a = 4{,}345$; $c = 13{,}83$ для Rb_2UO_4 и $a = 4{,}38$; $c = 14{,}79$ для Cs_2UO_4. Возможные дифракционные группы $4\,mI$—/— и $4/mmmI$—/———. Во всех случаях на ячейку приходятся по две формульных единицы. Значения $\rho_{рент}$ для моноуранатов калия, рубидия и цезия равны 5,15; 6,02 и 6,65 соответственно, т. е. так же как у натрия и

лития, заметно выше, чем $\rho_{пикн}$, вследствие постоянной, хотя и незначительной, примеси карбонатов.

В α-Li_2UO_4, β-Na_2UO_4, моноуранатах калия, рубидия и цезия число атомов урана, приходящееся на ячейку, равно числу узлов ячейки, что позволяет легко найти значения кратчайших расстояний U—U в этих соединениях (табл. 1).

Таблица 1

Результаты рентгенографического исследования моноуранатов щелочных элементов

Соединение	Простр. группа	a	b	c	z	U — U *
α-Li_2UO_4	$F\,mmm$	6,06	5,13	10,52	4	3,97
β-Na_2UO_4	$F\,mmm$	5,97	5,795	11,68	4	4,16
K_2UO_4	$I4/mmm$	4,335	—	13,10	2	4,335
Rb_2UO_2	$I4/mmm$	4,345	—	13,83	2	4,345
Cs_2UO_4	$I4/mmm$	4,38	—	14,79	2	4,38

* Кратчайшее расстояние.

Из табл. 1 видно, что значения расстояний U—U близки к наблюдающимся при образовании тетрагональных (или псевдотетрагональных) слоев из октаэдров $(UO_2)O_4$ [3]. Это хорошо согласуется с симметрией указанных уранатов.

Из возможных пространственных групп в дифракционных группах $4/mI—_/—$ и $4/mmmI—/———$ нами была взята группа $I4/mmm$, а из пространственных групп $Fmmm$, $Fmmm$ и $F222$ — группа $Fmmm$, так как они наиболее полно отражают симметрию тетрагональных (псевдотетрагональных) уранилкислородных слоев. Приходим к следующему расположению атомов урана и кислорода:

K_2UO_4, Rb_2UO_4, Cs_2UO_4
пространственная группа
$I4/mmm$

U в $2(a)$: 0, 0, 0

O_I в 4 (e): ± 0, 0, z]

O_{II} в 4 (c): $^1/_2$, 0, 0, 0; $^1/_2$, 0

β=Na_2UO_4
пространственная группа
$Fmmm$

U в 4 (a): 0, 0, 0

O_I в 8 (i): ± 0, 0, z

O_{II} в 8 (e): $^1/_4$, $^1/_4$, 0; $^3/_4$, $^1/_4$, 0.

Для определения параметров z_{O_I} нами было использовано наблюдающееся в уранатах постоянство расстояния U—O в уранильной группировке [1, 2]. Соответствующие значения z_{O_I} (U—O∼1,90 Å) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Структура моноуранатов лития (α-модификация), натрия (β-модификация), калия, рубидия и цезия

Соединение	z_{O_I}	z_{Me^I}	U — $4O_{II}$	Me^I — O_I	Me^I — $4O_{II}$	Me^I — $4O_I$	O — O[1]
α-Li_2UO_4	0,18	0,39[2]	1,98	2,14	2,32	2,65—3,1	2,56
	0,18	—[3]	1,98	—	2,63[4]	2,12	2,56
β-Na_2UO_4	0,165	0,38	2,08	2,52	2,52	2,96—3,04	2,88
K_2UO_4	0,145	0,36	2,17	2,82	2,84	3,07	2,86
Rb_2UO_4	0,138	0,354	2,17	2,99	2,97	3,07	2,87
Cs_2UO_4	0,129	0,344	2,19	3,18	3,18	3,16	2,89

[1] Кратчайшее расстояние, [2] Li в 8 (i), [3] Li в 8 (f), [4] Li — $2O_{II}$.

Там же помещены значения межатомных расстояний $U - 4O_{II}$. В α-Li_2UO_4, по-видимому, сохраняется уранилкислородный мотив, имеющийся в β-Na_2UO_4, возможно, с некоторыми искажениями. Значения z_{OI} и $U - 4O_{II}$ для α-Li_2UO_4 (без учета возможных искажений) также даны в табл. 2.

Атомы щелочных элементов в моноуранатах калия, рубидия и цезия могут находиться либо в $4(e)$, либо в $4(d)$, так как в пространственной группе D_{4h}^{17} из трех четырехкратных правильных систем точек одна занята атомами кислорода ($4(c)$). Атомы кислорода располагаются и по правильной системе точек $4\ (e)$, но для этой системы точек параметр z не определен, и по ней могут располагаться атомы нескольких сортов. В случае расположения атомов щелочного элемента в $4\ (e)$ приходит к структурному типу K_2NiF_4, что видно из следующего сопоставления:

K_2UO_4	K_2NiF_4 [11]
$a = 4{,}335;\ c = 13{,}10$	$a = 4{,}00;\ c = 13{,}07$
пространственная группа D_{4h}^{17}	пространственная группа $D_{4h}^{17};\ D_4^9;\ C_{44}^9;\ D_{2d}^{11};\ D_{2d}^9$
2U в 0, 0, 0	2Ni в 0, 0, 0
4K в $\pm 0,\ 0,\ z$ с $z = 0{,}36$	4K в $\pm 0,\ 0,\ z$ с $z = 0{,}352$
$4\ O_I$ в $\pm 0, 0\ z$ с $z = 0{,}145$	4F в $\pm 0, 0z$ с $z = 0{,}151$
$4\ O_{II}$ в $^1/_2,\ 0,\ 0;\ ^1/_2,\ 0$	4F в $^1/_2,\ 0,\ 0;\ 0,\ ^1/_2,\ 0.$

Таблица 3

Значения интенсивностей и $p\,|F|^2$ для моноуранатов калия рубидия и цезия

K_2UO_4			Rb_2UO_4			Cs_2UO_4		
hkl	*I*	$p\,\|F\|^2\cdot 10^{-4}$	*hkl*	*I*	$p\,\|F\|^2\cdot 10^{-4}$	*hkl*	*I*	$p\,\|F\|^2\cdot 10^{-4}$
002	2	8,8	002	1	4,0	002	—	2,2
101	2	16,4	101	3	6,5	101	—	3,4
004	1/2	2,0	004	—	0,7	004	—	0,2
103	6	47	103	8	59	103	10	101
110			110	4	31	110	6	51
112	1/2	12	112	1/2	13	112	1/4	5,7
105	2	25	105	2	21	006	4	31
114			006	2	12,3	105		
006	1	9,2	114			114	—	0,4
200	3	24	200	5	26	200	5	41
202	2	18	202	2	11	202	1/2	5,5
211	3	26	211	2	10	116	5	98
204	1/2	8,0	116	4	37,5	211		
116	1	20,5	204			107	—	0,0
213	5	43	107	8	80,3	204	—	0,5
107	1	9,5	213			008	—	4,0
008	1	7,2	008	—	2,7	213	10	130
205	3	35	215	2	33	206	6	83
206	3	26	206	4	30	215		
220	3	17	220	2	20	118	1/2	15
222	2	14,5	118	2	19,5	220	6	79
118	2	19,5	222			109		
301	1	8,0	109	2	37	222	—	4,7
224	3	26	301			0.0.10	—	0,0
109			224	1	2,3	301	—	1,9
303	5	39	217	3	35	217	—	0,3
310			0.0.10			224	—	0,8
217	2	13,5	303			208	—	13
312	2	12,0				303	4	47
0.0.10	—	1,6						
208	3	22,5						

Значения z_{Me^I}, взятые из геометрических соображений, приведены в табл. 2 наряду со значениями межатомных расстояний Me^I — O. Расчет значений $p|F|^2$ приводит к хорошему согласию с наблюдаемыми интенсивностями (в случае ураната калия учитывалось расположение всех атомов, для уранатов рубидия и цезия — только атомов урана и щелочного элемента). При расчете атомные факторы для U, Cs, Rb и K взяты по Томасу — Ферми, для O — по Хартри. Значения $p|F|^2$ и I приведены в табл. 3.

Подобное [в 8 (i)] расположение атомов щелочного элемента, по-видимому, имеет место в случае β-Na_2UO_4. Структуру β-Na_2UO_4 можно рассматривать как ромбически искаженную структуру типа K_2NiF_4. Каждый атом щелочного элемента в моноуранатах калия, рубидия, цезия и β-Na_2UO_4 окружен девятью атомами кислорода. В уранате цезия все расстояния Cs—O практически равноценны; уже в уранате рубидия пять расстояний Me^I—O несколько короче четырех остальных, эта разница усиливается в уранате калия и особенно значительна в β-Na_2UO_4 (табл. 2), что, по-видимому, связано со склонностью натрия к более низким координационным числам. В α-Li_2UO_4 возможно, и, пожалуй, более вероятно, расположение атомов лития в 8 (f).

Атомы лития в этом случае окружены атомами кислорода по вершинам искаженного тетраэдра. На основании рентгенографических данных сделать выбор между двумя вариантами расположения атомов лития в α-Li_2UO_4 не представляется возможным. На наш взгляд, расположение лития в 8 (f) более вероятно, поскольку соответствует его обычному координационному числу.

Структуры моноуранатов лития, натрия, калия, описанные нами, не идентичны изучавшимся Захариасеном [4]. Причиной этого, по всей вероятности, является полиморфизм уранатов.

Выводы

1. Получены монокристаллы α-Li_2UO_4 и β-Na_2UO_4 и определены периоды их элементарных ячеек.
2. Методом порошка изучены моноуранаты калия, рубидия и цезия и определены периоды их элементарных ячеек.
3. Моноуранаты калия, рубидия и цезия относятся к структурному типу K_2NiF_4; β-Na_2UO_4 можно рассматривать как ромбически искаженную структуру типа K_2NiF_4.
4. В α-Li_2UO_4 сохраняется уранилкислородный мотив, имеющийся в β-Na_2UO_4, но более вероятно иное расположение атомов щелочного элемента.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
23.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Zachariasen, Acta crystallogr., 7, 783, 1954.
2. W. H. Zachariasen, Acta crystallogr., 1, 281, 1954.
3. S. Samson, L. G. Sillen, Arkiv Kemi Mineralogi och Geol., 25A, 21, 16, 1947.
4. W. H. Zachariasen, Manch. Pr. Report CP-2611, стр. 14, цит. по [5].
5. W. H. Zachariasen, Acta crystallogr., 7, 795, 1954.
6. G. Bergstrom, G. Lundgren, Acta Chem. Scand., 10, 673, 1956.
7. W. H. Zachariasen, Acta crystallogr., 1, 265, 1948.
8. W. Wait, J. Inorgan. and Nucl. Chem., 1, 309, 1955.
9. A. Magneli, Acta Chem. Scand., 11, 28, 1957.
10. W. Rudorff, H. Leutner, Z. anorgan. Chem., 292, 193, 1957.
11. D. Balz, K. Plieth, Z. Electrochem., 59, 545, 1955.

STUDIES OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF URANATES. I. URANATES WITH TETRAGONAL LAYERS $(UO_2)O_2$

L. M. Kovba, *E. A. Ippolitova*, *Yu. P. Simanov* and *Vict. I. Spitsyn*

(Moscow)

Summary

Monocrystals of α-Li_2UO_4 and β-Na_2UO_4 have been prepared and the periods of their unit cells determined. Potassium, rubidium and cesium monouranates were investigated by the powder method and the periods of the unit cells also determined. The salts belong to the structural type K_2NiF_4; β-Na_2UO_4 may be regarded as a distorted type of K_2NiF_4 structure. The uranyl oxide pattern of Na_2UO_4 is preserved in α-Li_2UO_4, but a different distribution of the alkali metal atoms is more probable.

О ДЕЙСТВИИ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60} НА ЭФИРЫ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В. П. Шведов и С. П. Росянов

Использование эфиров фосфорной кислоты в технологии ядерного горючего стимулировало в последние годы проведение исследований по изучению их радиационно-химических превращений.

Авторы [1] и [2] подвергали облучению электронами трибутилфосфат. Они определяли выходы газообразных продуктов, дибутилфосфорной, монобутилфосфорной кислот и «полимерного» вещества.

В работе [3] изучалось действие излучений топливных элементов реактора на трибутилфосфат и его растворы. Было найдено, что в изооктане выход дибутилфосфорной кислоты не изменяется, при добавлении бензола выход уменьшается, а в растворах четыреххлористого углерода он увеличивается по сравнению с выходом, полученным из чистого трибутилфосфата.

Обсуждение результатов

Радиационно-химическому поведению трибутилфосфата в керосине посвящены работы [4, 5], которые использовали изменение коэффициентов извлечения плутония и урана для определения количества разложившихся молекул трибутилфосфата.

В работе [6] опубликованы данные по радиолизу эфиров фосфиновой и фосфорной кислот. Было установлено, что эфиры фосфиновой кислоты более устойчивы к действию излучений, чем эфиры фосфорной кислоты.

В настоящей статье приведены данные по идентификации фосфорсодержащих продуктов радиолиза триэтилфосфата, трипропилфосфата и трибутилфосфата, а также по накоплению соответствующих диалкилфосфорной и моноалкилфосфорной кислот, образующихся при радиационном распаде триалкилфосфата.

Экспериментальная часть

Методика. Триалкилфосфаты очищались перегонкой под уменьшенным давлением, они обладали следующими температурами кипения: трибутилфосфат 184° при 32 *мм*, трипропилфосфат 171° при 69 *мм*, триэтилфосфат 103° при 20 *мм*.

Триэтилфосфат был получен действием хлорокиси фосфора на алкоголят натрия [7], ди- и моноалкилфосфорные кислоты были синтезированы при взаимодействии пятиокиси фосфора с соответствующими спиртами. Полученная смесь кислот переводилась в бариевые соли, которые разделялись посредством водно-спиртовой кристаллизации [8].

Облучение образцов проводилось при комнатной температуре в стеклянных ампулах γ-излучением Co^{60}, активностью 1200 *кюри* при мощности дозы от 78 до 200 *р/сек*. Величина дозы устанавливалась методом ферросульфатной дозиметрии. Радиационно-химический выход окисления Fe^{2+} принимался равным 15,5 иона на 100 eV поглощенной энергии. Для каждой исследуемой жидкости величина дозы пересчитывалась с учетом ее плотности. Длительность облучения изменялась от 60 до 200 час.

Определение ди- и моноалкилфосфорных кислот в триалкилфосфатах проводилось при помощи метода восходящей хроматографии на бумаге [9]. Для этого анализируемый раствор объемом в 0,01 — 0,02 *мл* наносился на полоску бумаги шириной 2,5 *см* на расстоянии 2,5 *см* от нижнего края. Высота подъема растворителя 16—18 *см*.

При количественном определении ди- и монобутилфосфорных кислот хроматографировалась водно-щелочная вытяжка из облученного трибутилфосфата, промытая дважды CCl_4 для удаления следов исходного продукта.

Колориметрическое определение фосфора проводилось по Меллону [10] на фотоколориметре типа ФЭК-М.

В табл. 1 представлены результаты по идентификации фосфорсодержащих продуктов радиолиза трибутил-, трипропил- и триэтилфосфата. Положение зон на хроматограммах охарактеризовано коэффициентами скоростей движения R_f, рассчитанными как отношение пути, пройденного веществом, к пути, пройденному растворителем.

Таблица 1

Значение коэффициентов скоростей движения фосфорсодержащих продуктов радиолиза триалкилфосфатов и «свидетелей» дибутил-, дипропил-, диэтилфосфорной кислот (соответственно ДБФ, ДПФ и ДЭФ), монобутил-, монопропил и моноэтилфосфорной кислот (соответственно МБФ, МПФ и МЭФ). (Доза $5\cdot10^{21}$ eV/*см*^{3}. Растворитель: бутиловый спирт — этиловый спирт — 1,5 *н.* аммиак)

Триалкилфосфат	R_f Обнаруженных зон					R_f «Свидетелей»		
	1	2	3	4	5			
						ДБФ	МБФ	H_3PO_4
Трибутилфосфат	0,73—0,74	0,60—0,64	0,51—0,53	0,35—0,37	0,14—0,15	0,72—0,74	0,36—0,38	0,14—0,16
						ДПФ	МПФ	H_3PO_4
Трипропилфосфат	0,65—0,66	?	0,31—0,35	0,23—0,27	0,13—0,14	0,65—0,66	0,23—0,24	0,12—0,14
						ДЭФ	МЭФ	H_3PO_4
Триэтилфосфат	0,49—0,54		?	0,18—0,24	0,10—0,13	0,51—0,54	0,18—0,22	0,10—0,15

Как видно из табл. 1, в триалкилфосфатах при проявлении хроматограмм обнаруживается несколько зон: в трибутилфосфате — 5, в трипропилфосфате — 4, в триэтилфосфате – 3.

Воспроизводимость зон вполне удовлетворительная, несколько хуже воспроизводится зона 2 в трибутилфосфате. Зоны, поставленные под вопросом, плохо воспроизгодятся, величины R_f этих зон равны для трипропилфосфата 0,52—0,55 и триэтилфосфата 0,33—0,37. Кроме отмеченных в таблице зон при хроматографировании облученного трибутилфосфата (доза $8\cdot10^{21}$ eV/*см*^{3}) проявляется пятно с R_f 0,25—0,27.

Аналогичные результаты были получены и при использовании других растворителей: бутилового спирта — этилового спирта — 1,5 *н.* аммиака (4 : 1 : 2), бутилового спирта — метилового спирта — воды (4 : 1 : 2). Например, для второго растворителя при хроматографировании облученного трибутилфосфата было обнаружено 5 зон со следующими значениями R_f : *1* зона — 0,66—0,68; *2* — 0,54—0,55; *3*—0,42 — 0,44; *4*—0,32 — 0,33; *5* — 0,12 — 0,14.

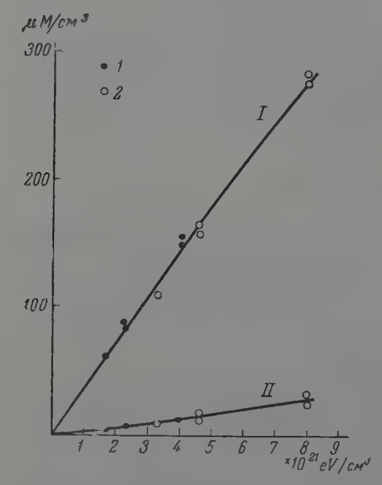


Рис. 1. Накопление ди-(*I*) и моно-(*II*)-бутилфосфорных кислот в трибутилфосфате в зависимости от дозы поглощенной энергии: *1* — 100; *2* — 200 *р/сек.*

Следует также отметить, что в точке нанесения хроматограммы обнаруживается вещество, небольшая подвижность которого позволяет предположить его полимерную природу.

Сопоставление интенсивности окраски и ширины зон показывает, что основными фосфорсодержащими продуктами радиолиза триалкилфосфатов являются диалкилфосфорные и моноалкилфосфорные кислоты. Количество фосфора в зоне *2*, *3* или *5* примерно в 4—8 раз меньше, чем в зоне *4*. Уменьшение числа зон на хроматограммах, по-видимому, обусловлено уменьшением выхода данных веществ. Другой возможной причиной может быть уменьшение разрешающей способности растворителя, что можно видеть из сопоставления разности в величинах R_f ди- и моноалкилфосфорной кислот [9].

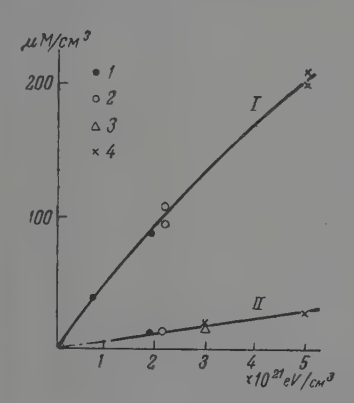


Рис. 2. Накопление ди- (*I*) и моно- (*II*) пропилфосфорных кислот в трипропилфосфате в зависимости от дозы поглощенной энергии: *1*—78; *2*—100; *3* — 140; *4*—200 *р/сек*

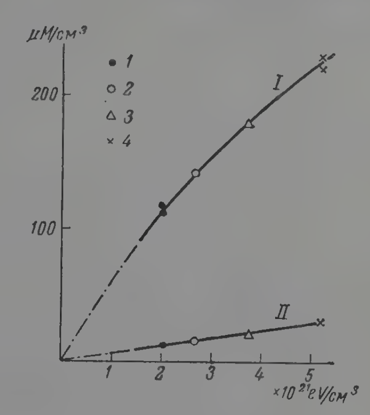


Рис. 3. Накопление ди- (*I*) и моно-(*II*) этилфосфорных кислот в триэтилфосфате в зависимости от дозы поглощенной энергии: *1*—78; *2* — 100; *3* — 140; *4* — 200 *р/сек*

На рис. 1—3 показано накопление диалкилфосфорных и моноалкилфосфорных кислот при облучении триалкилфосфатов в зависимости от дозы.

Из рисунков видно, что выход диалкилфосфорных и моноалкилфосфорных кислот почти прямо пропорционален дозе поглощенной энергии. Выход соответствующей диалкилфосфорной кислоты несколько уменьшается. На увеличение выхода моноалкилфосфорной кислоты указывает сопоставление результатов определения монобутилфосфорной кислоты в трибутилфосфате (доза $1{,}75 \cdot 10^{21}$ и $8 \cdot 10^{21}$ eV/*см*³).

Таблица 2

Радиационно-химические выходы диалкилфосфорных (ДАФ) и моноалкилфосфорных (МАФ) кислот при γ-облучении трибутилфосфата, трипропилфосфата и триэтилфосфата

Триалкилфосфат	Доза, eV/*см*³	Условия облучения	Выход ДАФ, 100 eV	Выход МАФ, 100 eV
Трибутилфосфат	$2{,}3 \cdot 10^{21}$	В присутствии воздуха	2,3	0,15
»	$4{,}0 \cdot 10^{21}$	Вакуум	2,2	0,15
Трипропилфосфат	$2{,}0 \cdot 10^{21}$	В присутствии воздуха	2,9	0,37
	$0{,}7 \cdot 10^{21}$	То же	3,5	—
Триэтилфосфат	$2{,}0 \cdot 10^{21}$	» »	3,4	0,35

В табл. 2 приведены значения радиационно-химических выходов ди- и моноалкилфосфорных кислот.

Выход дибутилфосфорной кислоты в условиях вакуума и в присутствии воздуха остается постоянным. Если допустить, что молекулы кислорода легко взаимодействуют с радикалами, превращение которых, как предполагается в [3], приводит к образованию дибутилфосфорной кислоты, то можно ожидать изменения ее выхода. Отсутствие влияния кислорода, вероятно, обусловлено его низкой концентрацией в жидкости и большой мощностью дозы.

С увеличением длины углеродной цепи выход соответствующей диалкилфосфорной кислоты уменьшается от триэтил- и трипропилфосфатов к трибутилфосфату. Это уменьшение выхода связано, по всей видимости, с повышением вероятности процессов дезактивации возбужденных молекул [11] и с расходом поглощенной энергии на процессы распада в других частях молекулы, т. е. с увеличением вероятности прохождения побочных реакций [12].

Значение выхода диалкилфосфорной кислоты указывает на протекание не цепных свободно-радикальных реакций. Эти реакции ответственны за образование диалкилфосфорных кислот [3]. Образование дибутилфосфорной кислоты при радиолизе трибутилфосфата допускается также по молекулярному механизму [1]. Этот вопрос нуждается в дальнейшем экспериментальном изучении.

Моноалкилфосфорные кислоты, по-видимому, образуются в местах с высокой плотностью выделения энергии. Некоторая часть их является вторичными продуктами, что подтверждается повышением выхода монобутилфосфорной кислоты с увеличением дозы поглощенной энергии. Однако приращение выхода монобутилфосфорной кислоты не равно уменьшению выхода дибутилфосфорной кислоты. Это указывает на то, что часть дибутилфосфорной кислоты превращается в другие продукты. Одним из таких продуктов является полимерное вещество [6], которое в какой-то мере способствует образованию стойких эмульсий при смешивании облученного трибутилфосфата с водой.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность научным сотрудникам ВНИИСК С. В. Аверьянову и В. Ф. Евдокимову за помощь, оказанную при облучении образцов.

В выполнении экспериментов принимал участие В. М. Дубровский.

Выводы

1. Исследовалось действие γ-излучений Co^{60} на жидкие трибутил-трипропил- и триэтилфосфаты.

2. Показано при помощи метода хроматографии на бумаге, что при облучении триалкилфосфатов образуются различные фосфорсодержащие продукты; основными из них являются соответствующие диалкилфосфорные и моноалкилфосфорные кислоты.

3. Исследовано накопление диалкилфосфорных и моноалкилф сфорных кислот, и определены их радиационно-химические выходы.

Технологический институт
им. Ленсовета

Поступила
25.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Wilkinson, T. F. Williams, T. Rigg, Nature, **179**, 540, 1957.
2. J. G. Burr, Radiation Research, 8, 214, 1958.
3. L. L. Burger, E. D. McClanahan, Industr. and Engng Chem., 50, 153, 1958.
4. Казерс, Доклады на Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы. ГОНТИ, Москва, 1956, стр. 679.
5. J. H. Goode, Nucleonics, **15**, 68, 1958.

6. R. M. Wagner, E. M. Kinderman, L. H. Towle, Industr. and Engng Chem., 51, 45, 1959.
7. Б. Н. Арбузов, П. И. Раков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 3, 237, 1950.
8. G. M. Kosolapoff, Ornanophosphorus compoundi, New York, John Wiley and Sons, 1950.
9. В. П. Шведов, С. П. Росянов, Ж. аналит. химии, 14,4,1959; Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1961.
10. M. G. Mellon, J. T. Woods, Industr. and Engng Chem. Analyt. Ed., 13, 760, 1941.
11. М. Бэртон, Сб. «Химическое действие излучений большой энергии» ИЛ, Москва, 1949, стр. 55.
12. W. Whitehead, C. Goodman, I. Breger, J. Chim. phys., 48, 184, 1951.

THE ACTION OF Co^{60} GAMMA RADIATION ON ESTERS OF PHOSPHORIC ACID

***V. P. Shvedov* and *S. P. Rosyanov* (*Leningrad*)**

Summary

The action of γ- rays from a Co^{60} source on liquid tributyl, tripropyl and triethyl phosphates has been investigated. With the aid of paper chromatography it has been shown that on irradiation of trialkyl phosphates various phosphorus containing products are formed, among which the principal are the corresponding di-and monoalkylphosphoric acids. The accumulation of di- and monoalkylphosphoric acids has been investigated and their radiochemical yields have been determined.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНАТОВ

X. ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНАТА БЕРИЛЛИЯ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

Н. М. Селиванова и В. А. Шнейдер

В литературе описаны исследования, заключающиеся в определении тепловых эффектов реакций с участием сульфата бериллия [1—4]; полученные результаты использованы для вычисления теплот образования из элементов кристаллических солей: $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $BeSO_4 \cdot 2H_2O$ и $BeSO_4$ [5—7]. Подобные исследования, посвященные селенату бериллия, отсутствуют.

Селенат бериллия $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ получен из раствора $BeO(BeCO_3)$ в селеновой кислоте [8, 9]. Соль представляет белые ромбические кристаллы, изоморфные с кристаллами $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, с соотношением осей $a : b : c = 1 : 0{,}9602 : 0{,}9028$ и удельным весом $d^{20}{}_4$ 2,029 [9].

По данным [10] при 25° в воде растворяется 36,22 вес. % $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$; добавка BeO повышает растворимость соли.

При нагреве $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ до 100° образуется $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$; при 300° происходит полная дегидратация соли с получением устойчивого $BeSeO_4$.

Целью данной работы является определение стандартных теплот образования из элементов кристаллических солей: $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$, $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ и $BeSeO_4$.

Экспериментальная часть

Теплота образования из элементов кристаллического $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$. Для исследования использовалась соль, изготовленная по специальному заказу на заводе «Красный химик», дополнительно дважды перекристаллизованная из бидистиллата.

По данным анализа, содержание бериллия и селена в полученной соли составляло 4,07% и 35,17%, против 4,03% и 35,25% по теории для $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$. Удельный вес d_4^{20} 2,030; в поле зрения микроскопа видны однородные анизотропные, прозрачные, ромбические кристаллы. Показатели преломления, измеренные иммерсионным методом, оказались равными: $N_g = 1{,}504 \pm 0{,}003$; $N_p = 1{,}480 + 0{,}003$.

Теплота образования из элементов кристаллического тетрагидрата селената бериллия определялась путем измерений в калориметре теплового эффекта реакции взаимодействия кристаллического $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ с водным раствором хлорида бария. Измерения производились в изотермическом калориметре, описанном нами ранее [11].

Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Теплота взаимодействия $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ с водным раствором хлористого бария

Вес $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$, *г*	Вес $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, *г*	Вес раствора хлорида бария, *г*	Поправка на радиацию, в % при реакции	Поправка на радиацию в % при определении водяного числа	Теплота реакции, *ккал/моль* $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$
4,4748	4,9464	325,00	2,04	0,63	5,10
4,5040	4,8102	325,00	1,50	0,61	5,09
4,5034	4,8092	325,00	1,71	0,67	5,04
4,5012	4,8042	325,00	1,33	0,64	5,09
4,5024	4,8086	325,00	0,28	0,86	5,15
4,5056	4,8086	325,00	1,88	0,70	5,04
4,5058	4,8072	325,00	1,64	0,65	5,05

Ср. 5,08+0,08 (±1,60%)

Исследовался полученный в калориметре осадок селената бария. По данным анализа, содержание в нем селена составляло 28,12%, против 28,20% по теории для $BaSeO_4$; d_4^{20} 4,626 против d_4^{20} 4,625 по литературным данным для кристаллического $BaSeO_4$ [12]. Производились рентгенографические исследования осадка путем снятия рентгенограмм Дебая — Шеррера на отфильтрованном Co-излучении (диаметр камеры 90,2 *мм*). Результаты для наиболее интенсивных линий приведены в табл. 2.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния *d* наиболее интенсивных линий полученного в калориметре селената бария

Осадок $BaSeO_4$ в калориметре		По данным [13] для $BaSeO_4$	
d	Относительная интенсивность линий по десятибалльной шкале	*d*	Относительная интенсивность линий по десятибалльной шкале
3,53	9	3,52	8
3,18	8	3,18	8
2,15	10	2,15	10
1,90	7	1,90	7
1,80	7	1,80	7
1,73	7	1,72	8
1,453	8	1,453	8
1,424	7	1,423	9
1,407	7	1,407	7

Таким образом, результаты химического анализа полученного в калориметре осадка, плотность, а также межплоскостные расстояния, вычисленные по рентгенограмме Дебая — Шеррера, показали, что он является кристаллическим селенатом бария.

Суммирование по закону Гесса с учетом теплоты образования кристаллического селената бария, равной —279,21 *ккал/моль* [14], теплоты образования $BeCl_{2\,ад}$ (1 : 800), равной —166,45 *ккал/моль* [2], теплоты образования других участвующих веществ, взятых из [7], и результатов наших опытов, приведенных в табл. 1, даст $\Delta H^0_{298,16} = -505{,}54$ *ккал/моль* для образования из элементов кристаллического $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$.

Теплота образования из элементов кристаллического $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$. Двухводный селенат бериллия $BeSeO_4 \times 2H_2O$ был получен выдерживанием тетрагидрата в эксикаторе над фосфорным ангидридом в течение 10 дней.

По данным анализа, содержание бериллия и селена в полученной соли составляет 4,84% и 41,98%, против 4,79% и 42,02% по теории для $BeSeO_4 \times 2H_2O$; d_4^{20} 2,253. В поле зрения микроскопа видны мелкие анизотропные кристаллы, собранные в агрегаты. Средний показатель преломления агрегатов $N = 1{,}486 \pm 0{,}003$.

Теплота образования из элементов кристаллического $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ определялась по теплоте гидратации этой соли согласно уравнению:

$$BeSeO_4 \cdot 2H_2O_{крист} + 2H_2O_{жидк} = BeSeO_4 \cdot 4H_2O_{крист} + Q_{гидратации}.$$

В свою очередь теплота гидратации (*Q* гидратации) вычислялась из измеренных в калориметре величин интегральных теплот растворения в воде кристаллических солей: $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ и $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ с получением растворов одинаковых концентраций (1 : 800). Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Теплоты растворения в воде $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ и $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ при 25°

Вес соли, *г*	Вес воды, *г*	Поправка на радиацию, % при растворении соли	Поправка на радиацию, % при определении водяного числа	Теплоты растворения *ккал/моль*
		$BeSeO_4 \cdot 4H_2O$		
4,5038	325,0	2,13	0,18	2,34
4,5116	325,0	3,06	1,52	2,41
4,5078	325,0	3,77	0,79	2,31
4,5048	325,0	3,94	0,81	2,45
4,4998	325,0	3,36	0,42	2,38
4,5018	325,0	4,37	0,56	2,39
				Ср. 2,38+0,08 (±3,40%)
		$BeSeO_4 \cdot 2H_2O$		
3,7752	325,0	0,99	0,53	10,56
3,7700	325,0	0,98	0,27	10,36
3,7786	325,0	1,81	0,61	10,54
3,7615	325,0	0,41	0,11	10,48
3,7644	325,0	0,63	0,45	10,39
				Ср. 10,46+0,10(±1,00%)

Теплота гидратации $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ составляет

$$BeSeO_4 \cdot 2H_2O_{крист} + 2H_2O_{жидк} = BeSeO_4 \cdot 4H_2O_{крист} + 8{,}08 \text{ ккал.}$$

Сочетание полученной величины с значением теплоты испарения воды (10,51 *ккал/моль* [7]) дает теплоту диссоциации тетрагидрата селената бериллия

$$BeSeO_4 \cdot 4H_2O_{крист} = BeSeO_4 \cdot 2H_2O_{крист} + 2H_2O_{пар} - 29{,}10 \text{ ккал.}$$

Используя величину Q гидратации, а также ранее найденное значение теплоты образования из элементов кристаллического $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$, принимая теплоту образования воды равной —68,32 *ккал/моль* [7], получаем для теплоты образования из элементов кристаллического $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$

$$\Delta H^0_{298,16} = -360{,}82 \text{ ккал/моль.}$$

Теплота образования из элементов кристаллического $BeSeO_4$. Кристаллический безводный селенат бериллия был получен выдерживанием $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ в термостате при 215—220° в течение 6 дней. По данным анализа, содержание бериллия и селена в соли составляло 5,99 и 51,60% против 5,93 и 51,95% по теории для $BeSeO_4$, соответственно; удельный вес полученной мелкокристаллической соли равен d_4^{20} 2,58. В поле зрения микроскопа видны мелкие анизотропные кристаллы, собранные в агрегаты. Показатель преломления агрегата $N = 1{,}542 \pm 0{,}002$.

Уже в предыдущих опытах с растворением $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ и $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ в воде продолжительность главного периода колебалась от 3 до 5 мин.; $BeSeO_4$ растворяется в воде значительно медленнее. Поэтому для определения теплоты гидратации $BeSeO_4$ мы измеряли в калориметре теплоты растворения $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ и $BeSeO_4$, в 1,0 N растворе КОН, с получением растворов одинаковых концентраций (разбавление 1 : 3600). Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Теплота растворения $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ и $BeSeO_4$ в 1 N растворе KOH при 25°

Вес соли, *г*	Вес 1 N раствора KOH, *г*	Поправка на радиацию, % при растворении соли	Поправка на радиацию, % при определении водяного числа	Теплоты растворения $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ и $BeSeO_4$, *ккал/моль*
		$BeSeO_4 \cdot 2H_2O$		
0,9494	325,00	1,57	0,07	26,10
0,9460	325,00	0,71	0,41	26,38
0,9616	325,00	2,36	0,42	26,37
0,9516	325,00	0,33	0,29	26,16
0,9434	325,00	1,19	0,10	26,12
				Ср. 26,23±0,15 (±0,60%)
		$BeSeO_4$		
0,7596	325,00	0,78	0,08	37,18
0,7646	325,00	1,81	0,27	37,21
0,7566	325,00	1,01	0,29	36,98
0,7552	325,00	0,18	0,53	36,98
0,7582	325,00	0,35	0,21	37,28
				Ср. 37,15±0,20 (±0,55%)

Теплота гидратации $BeSeO_4$ до $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ составляет 10,92 *ккал/моль*, а учитывая теплоту гидратации $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ до тетрагидрата (8,08 *ккал/моль*), получаем для процесса:

$$BeSeO_{4\,\text{крист}} + 4H_2O_{\text{жидк}} = BeSeO_4 \cdot 4H_2O_{\text{крист}} + 19{,}00 \text{ ккал}.$$

Используя значение теплоты испарения воды, получаем для теплоты диссоциации тетрагидрата селената бериллия:

$$BeSeO_4 \cdot 4H_2O_{\text{крист}} = BeSeO_{4\,\text{крист}} + 4H_2O_{\text{пар}} - 71{,}25 \text{ ккал}.$$

Сочетание величины теплоты гидратации $BeSeO_4$ жидкой водой (—19,00 *ккал/моль*) * с значениями теплот образования из элементов $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ и воды дает для теплоты образования из элементов кристаллического $BeSeO_4 \cdot \Delta H^0_{298,16} = -213{,}26$ *ккал/моль*.

Обсуждение результатов

По аналогии с сульфатом бериллия [2, 7] гидратация селената бериллия может рассматриваться как процесс, протекающий в две стадии:

$$BeSeO_{4\,\text{тв}} + 2H_2O_{\text{жидк}} = BeSeO_4 \cdot 2H_2O_{\text{тв}} + 10{,}92 \text{ ккал};$$

$$BeSeO_4 \cdot 2H_2O_{\text{тв}} + 2H_2O_{\text{жидк}} = BeSeO_4 \cdot 4H_2O_{\text{тв}} + 8{,}08 \text{ ккал}.$$

Сопоставление имеющихся в литературе данных по теплотам растворения таких же кристаллогидратов сульфата бериллия [2, 3, 7] приводит к следующим тепловым эффектам для аналогичных процессов, протекающих с участием этой соли:

$$BeSO_{4\,\text{тв}} + 2H_2O_{\text{жидк}} = BeSO_4 \cdot 4H_2O_{\text{тв}} + 10{,}56 \text{ ккал}.$$

$$BeSO_4 \cdot 2H_2O_{\text{тв}} + 2H_2O_{\text{жидк}} = BeSO_4 \cdot 4H_2O_{\text{тв}} + 6{,}50 \text{ ккал}.$$

Таким образом, нет резкой разницы в величинах теплот гидратации селенатов и сульфатов бериллия с получением кристаллогидратов одинакового состава.

* Авторы пользуются термодинамическим правилом знаков.

Характерно, что тепловой эффект присоединения первых двух молекул воды к сульфату и селенату бериллия значительно превышает тепловой эффект присоединения последующих двух молекул воды. Объяснение этого факта можно видеть в различии связей этих молекул воды с соответствующей солью и положений в кристаллической решетке [15—18].

В табл. 5 сопоставлены полученные нами значения теплот образования из элементов селенатов бериллия с такими же величинами для сульфатов бериллия.

Таблица 5

Теплоты образования из элементов $\Delta H^0_{298,16}$ селенатов и сульфатов бериллия

Селенаты		Сульфаты [7]		Разность, *ккал/моль*
соль	$\Delta H^0_{298,16}$, *ккал/моль*	соль	$\Delta H^0_{298,16}$, *ккал/моль*	
$BeSeO_4$	— 213,26	$BeSO_4$	—280,6	72,74
$BeSeO_4.2H_2O$	— 360,82	$BeSO_4.2H_2O$	—433,2	72,38
$BeSeO_4.4H_2O$	— 505,54	$BeSO_4.4H_2O$	—576,3	70,76

Меньшие значения теплот образования из элементов селенатов бериллия указывают на то, что эти соли являются менее прочными соединениями в сравнении с сульфатами бериллия. Полученная величина $\Delta H^0_{298,16}$ для $BeSeO_4$ дает возможность также вычислить энергию кристаллической решетки U этой соли по известному уравнению:

$$U = -\Delta H^0_{KA} + \Delta H^0_K + \Delta H^0_A.$$

Принимая теплоты образования газообразных ионов $Be^{2+}(\Delta H^0_K)$ и $SeO_4^{2-}(\Delta H^0_A)$ соответственно равными 714,393 *ккал* [7] и 124,0 *ккал* [19] получаем $U = 803,65$ *ккал/моль*.

Аналогичные вычисления для безводного сульфата бериллия при $\Delta H^0_A = 157,0$ *ккал* [20] приводят к величине 843,39 *ккал/моль*.

Выводы

1. В изотермическом калориметре проведены определения теплоты реакции взаимодействия тетрагидрата селената бериллия с водным раствором хлористого бария при 25°.

2. Измерены интегральные теплоты растворения в воде $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ и $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ (разбавление 1 : 800), а также интегральные теплоты растворения в 1,0 N растворе едкого кали $BeSeO_4$ и $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ (разбавление 1 : 3600) при 25°.

3. На основании этих опытов получены значения стандартных теплот образования из элементов кристаллических солей

$$BeSeO_4 \cdot 4H_2O,\ \Delta H^0_{298,16} = -505,54\ \text{ккал/моль};$$

$$BeSeO_4 \cdot 2H_2O,\ \Delta H^0_{298,16} = -360,82\ \text{ккал/моль};$$

$$BeSeO_4,\ \Delta H^0_{298,16} = -213,24\ \text{ккал/моль}.$$

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
1.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Thomsen, Thermochemische Untersuchgungen, Bd. I, Leipzig, 1882, стр. 382.
2. C. Matingnon, G. Marshal, Bull. Soc. chim., 39 (4), 167, 1926; C. R., 181, 859, 183, 927, 1926.
3. F. Kraus, H. Gerlach, Z. anorgan. allgem. Chem., 40, 70, 1924.
4. G. Marchal, J. Chem. Phys., 22, 342, 1925; Rev. métallurgie, 23, 353, 1926.
5. K. K. Kelley, Bull. Bur. Mines (USA), 406, 1937.
6. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский и др. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949.
7. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, L. Levine, I. Iaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Nat. Bur. Standars, 1952, Washington.
8. A. Atterberg, Bull. Soc. chim. (2), 19, 498, 1873.
9. H. Töpsöe, Ber. Wien. Akad., 66, 11,5, 1872; 162, 1872.
10. N. V. Sidgwick, N. B. Lewis, J. Chem. Soc., London, 1290, 1926.
11. Н. М. Селиванова, Г. А. Зубова, Е. И. Финкельштейн, Ж. физ. химии, 33, 2365, 1959.
12. Н. М. Селиванова, В. А. Шнейдер, Научн. докл. высш. шк., «Хим. хим. техн.», № 2, 216, 1958.
13. Н. М. Селиванова, Г. А. Зубова, И. С. Стрельцов. Научн. докл. высш. шк. «Хим. хим. техн»., № 1, 5, 1958.
14. Н. М. Селиванова, А. Ф. Капустинский, Г. А. Зубова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 2, 187, 1959.
15. А. Ф. Капустинский, Минер. сырье, № 6, 683, 1930.
16. Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1944, стр. 106.
17. P. Kokkoros, Tschermaks mineral und petrogr., Mitt, 6, № 1—2, 116, 1956.
18. R. Fricke, L. Havestadt, Z. anorgan. allgem. Chem., 170, 35, 1928.
19. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений. Изд-во АН СССР, 1951, стр. 33, 37.
20. К. Б. Яцимирский, Ж. общ. химии, 9, 2376, 1956.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SELENATES. X. HEAT OF FORMATION OF BERYLLIUM SELENATE FROM THE ELEMENTS

***N. M. Selivanova* and *V. A. Shneider* (*Moscow*)**

Summary

The heats of reaction between beryllium selenate tetrahydrate and an aqueous solution of barium chloride at 25° C. have been determined. The integral heats of solution in water of $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ and $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ (dilution 1 : 800) and of $BeSeO_4$ and $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ in 1N KOH (dilution 1 : 3600) have also been measured at the same temperature. Based on the results the standard heats of formation of the crystalline salts from the elements have been calculated:

$BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ $\Delta H^0_{298.16} = -505.54$ *kcal/mole*,

$BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ $\Delta H^0_{298.16} = -360.82$ *kcal/mole*,

$BeSeO_4$ $\Delta H^0_{298.16} = -213.24$ *kcal/mole*

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ПОЛЯРОГРАФИЯ РАСПЛАВОВ

III. ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФИИ РАСПЛАВОВ

Н. Г. Човнык и В. В. Ващенко

Количественная теория переноса веществ в размешиваемом растворе была разработна В. Г. Левичем [1]. Им получено точное решение для предельного тока диффузии на вращающийся дисковый электрод при ламинарном течении жидкости.

Уравнение В. Г. Левича [1] было экспериментально проверено для водных растворов на примерах катодного восстановления растворенного кислорода и ионов водорода Б. Н. Кабановым и Ю. Г. Сивером [2, 3], а также восстановления элементарного йода А. И. Федоровой и Г. А. Видович [4], и Хогге и Крэйчманом [5]. Экспериментальная проверка дала прекрасное подтверждение теории.

Опубликован ряд работ по полярографии водных растворов с применением дискового вращающегося индикаторного электрода [6—17].

Для полярографии расплавленных электролитов, насколько нам известно из литературы, дисковый вращающий электрод пока не применялся.

Почти все полярографические исследования расплавленных электролитов [18—29] выполнены без искусственного перемешивания расплавов на твердых стационарных индикаторных электродах. Полярограммы записывались автоматически.

В этих условиях ток, проходящий через электролитическую ячейку, является не только функцией наложенного напряжения, но и времени. Наличие естественной конвекции в растворе приводит к тому, что у поверхности электрода при постоянном наложенном напряжении или предельном обеднении прилегающего к электроду слоя за некоторый промежуток времени, называемый временем установления стационарного режима, образуется стационарный диффузионный пограничный слой, а у поверхности — неизменный градиент концентрации. Толщина этого слоя зависит от соотношения величин, определяющих конвективный и диффузионный перенос вещества.

Время установления стационарного режима, естественно, будет падать по мере возрастания конвекции. При записи полярограмм автоматическим путем на электрод подается постепенно возрастающее напряжение, поэтому, если время установления стационарного режима велико, при каждом значении потенциала у поверхности электрода не успевает установиться не изменяющийся со временем градиент концентрации, сила диффузионного тока однозначно не определяется наложенным напряжением, и полярограф фиксирует значения токов, превышающие стационарные при соответствующих напряжениях.

При разных скоростях наложения напряжения можно получить при одинаковых прочих условиях полярограммы различной формы [29]. Только в редких случаях, при автоматической записи полярограмм в расплавах без искусственного перемешивания при медленном наложении напряжения и при наличии значительной естественной конвекции, создаются такие условия, что к электроду устанавливается диффузионный поток, мало

отличающийся от установившегося. Вообще же нет никакой уверенности в том, отражает ли полученная полярограмма установившиеся значения токов при каждом напряжении или нет.

Как известно, теоретические уравнения, описывающие зависимость силы диффузионного тока от потенциала — уравнения Гейровского — Ильковича [30] и Кольтгофа — Лингейна, [31] выведены при условии стационарности, поэтому вопрос о применимости того или иного уравнения должен решаться на экспериментальном материале, полученном с соблюдением этого условия.

Время установления стационарного режима диффузии на вращающемся электроде значительно меньше, чем на неподвижном, поэтому полярограммы, записанные на вращающихся твердых электродах при обычно применяемых скоростях наложения напряжения, соответствуют стационарным режимам диффузии.

Предельные токи диффузии в расплавленных электролитах на вращающемся проволочном электроде получил Н. Г. Човнык [29] *.

Несомненные преимущества имеет применение вращающегося дискового электрода для изучения расплавленных электролитов.

В отличие от проволочного и других типов вращающихся электродов, здесь мы имеем дело с решенной однозначно диффузионной задачей [1].

В настоящей работе на примере разряда ионов серебра из эвтектической смеси нитратов калия и натрия показана возможность применения дискового вращающегося электрода для полярографических исследований расплавов.

Экспериментальная часть

Методика. Эксперименты были выполнены на установке с вращающимся дисковым электродом, схема которого приведена на рис. 1.

Платиновый диск впаян в стеклянную трубку стекла «пирекс». Торец пирексовой трубки с впаянным диском тщательно полировался. Контакт от диска выведен платиновой проволокой диаметром 0,5 *мм*, приваренной к диску. Верхний конец проволоки припаян к центрирующему конусу *5*. Конус вставляется в коническую проточку

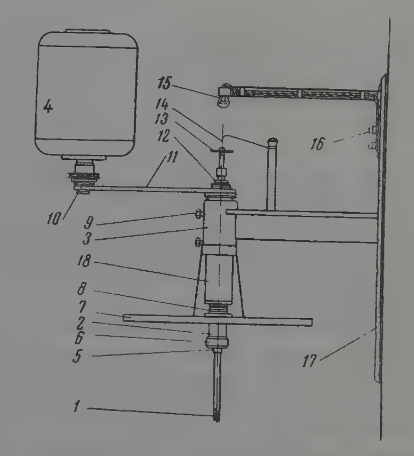


Рис. 1. Схема вращающегося электрода: *1*— стеклянная трубка с микроэлектродом; *2* — шпиндель; *3* — втулка кронштейна; *4* — электродвигатель; *5*—центрирующий конус; *6* — зажимная гайка; *7* — тепловой экран; *8* — охлаждающие кольца; *9* — зажимные болты; *10*, *12* — шкивы ступенчатой ременной передачи; *11* — ремень; *13* — диск стробтахометра; *14*— контакт к микроэлектроду; *15* — лампа стробтахометра; *16*—клеммы подвода импульсного напряжения; *17*— стена, *18*— пеноль

шпинделя *2* и закрепляется зажимной гайкой *6*. Пирексовая трубка с наклеенным на нее центрирующим конусом и впаянным диском является сменной деталью установки и может быть очень быстро заменена. В различных экспериментах использовались электроды с разными дисками. Диаметр дисков составлял примерно 3,5 *мм*, толщина — 0,8 *мм*. Размеры дисков определялись при помощи инструментального микроскопа.

* На VIII Менделеевском съезде И. Д. Панченко сделал сообщение о применении вращающегося проволочного электрода для получения производных полярограмм в расплавах [32].

Шпиндель приводился во вращение от асинхронного электромотора трехфазного тока, мощностью 260 W, скоростью 3000 *об/мин* через систему шкивов, обеспечивающих изменение скорости вращения шпинделя от 300 до 4500 *об/мин*.

Скорость вращения электрода измерялась стробoтахометром. Биение торца электрода проверялось индикатором и не превышало 0,01 *мм* на радиусе 5 *мм*.

Для записи полярограмм применяли полярограф завода «Геологоразведка» выпуска 1940 г. Гальванометр был прокалиброван по прецизионному сопротивлению. Чувствительность гальванометра оказалась равной $9{,}87 \cdot 10^{-9}$ А/*мм*. Период успокоения гальванометра равен 4 сек.

Для сравнения с величиной коэффициента диффузии ионов серебра, вычисленного по уравнению В. Г. Левича [1] для предельного тока на вращающийся дисковый электрод, был определен коэффициент диффузии по методу бросков тока, который впервые применили для водных растворов Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий [33], а для расплавов — Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков и Л. С. Беренблюм [34]. Для этой цели к полярографу был присоединен делитель напряжения.

Исходные вещества. В качестве растворителя (фона) была выбрана эвтектическая смесь из нитратов калия и натрия. Эти соли не подвергаются гидролизу, и измерения можно было проводить в открытом сосуде. Кроме того, для этой эвтектики известны вязкость и удельный вес, которые необходимы для вычисления кинематической вязкости. Выбор ионов серебра, в качестве примера, для получения полярограмм разряда металлических ионов обусловлен следующими соображениями. Полярографические исследования Ю. К. Делимарского и И. Д. Панченко [18, 19] на фоне расплавленных нитратов калия и натрия показывают, что потенциалы разряда металлических ионов сильно понижены благодаря деполяризации за счет реакции восстановления нитратов выделяющимися на катоде металлами. Серебро в этом отношении является исключением.

Нитраты калия и натрия марки «х. ч.» перекристаллизовывали, высушивали и смешивали в необходимой пропорции для получения эвтектики. Смесь помещали в пробирку под вакуум, нагревали медленно в электрической печи до плавления и выдерживали до полного прекращения выделения пузырьков газа. После этого расплавленную эвтектику переносили в нагретый стакан, который находился в электрической печи, установленной под кронштейном вращающегося электрода.

В качестве электрода сравнения использовалась серебряная пластинка с площадью поверхности 10 *см*^{2}, помещенная в расплав. Температура печи поддерживалась электронным терморегулятором с точностью $\pm 0{,}5°$ и контролировалась PtRh = Pt термопарой, которая была прокалибрована по температурам плавления олова, свинца, бихромата калия и хлористого калия.

Обсуждение результатов

На рис. 2 приведена типичная серия полярограмм для раствора азотнокислого серебра в эвтектической смеси нитратов калия и натрия, полученная на дисковом электроде при различных скоростях вращения. На участке предельного тока диффузии ток постепенно возрастает. Однако, если вычесть из полярограммы разряды ионов серебра полярограмму фона, снятую при той же скорости вращения электрода, результирующий предельный ток имеет постоянное значение в широком интервале напряжений. Интересно отметить, что сила остаточного тока возрастает с увеличением скорости вращения электрода, что указывает на его диффузионную природу. Вероятно, он обусловлен восстановлением продуктов термического распада нитратов.

Как видно из рис. 3 предельный ток возрастает с увеличением скорости вращения диска пропорционально скорости вращения в степени 0,506, что практически совпадает с теоретическим значением показателя степени при скорости вращения в уравнении В. Г. Левича [1] для ламинарного режима течения у диска.

$$i_{\text{пр}} = nFD \frac{C}{1{,}61\, D^{1/3}\, \nu^{1/6}\, \omega^{-1/2}},$$

где $i_{\text{пр}}$ — плотность предельного тока диффузии (А/*см*^{2}); D — коэффициент диффузии (*см*^{2}/*сек*); n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; F — число Фарадея; ν — кинематическая вязкость (*см*^{2}/*сек*), ω — угловая скорость (1/сек); C — концентрация в *моль/см*^{3}.

Уравнение В. Г. Левича для предельного тока диффузии на вращающийся дисковый электрод может быть использовано для определения коэф-

фициентов диффузии ионов, принимающих участие в электрохимической реакции [3].

Для этой цели кроме величин предельного тока диффузии и скорости вращения электрода, определяемых экспериментально, необходимо знать число электронов, участвующих в электрохимической реакции, и кинематическую вязкость.

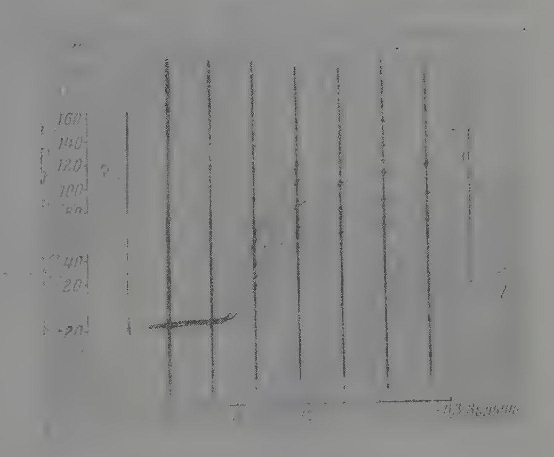


Рис. 2. Анодно-катодные полярограммы 0,0256 вес.% раствора $AgNO_3$ на фоне эвтектики $KNO_3 — NaNO_3$ на Pt дисковом вращающемся электроде: *1* — 5,03; *2* — 9,41; *3* — 15,8; *4* — 21,4; *5* — 26,6; *6* — фон при 26,6; *7* — фон при 5,03 *об/сек*. Площадь электрода 0,0784 *см*², при 300°. Электрод сравнения Ag

В водных растворах, для случаев термодинамически обратимых реакций, величину *n* определяют, пользуясь уравнением Гейровского — Ильковича [30]:

$$E_{\text{прилож}} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_{\text{пр}} - i}.$$

Вопрос о применимости этого уравнения к полярограммам разряда металлических ионов на твердых электродах в расплавах является в настоящее время дискуссионным [18—28].

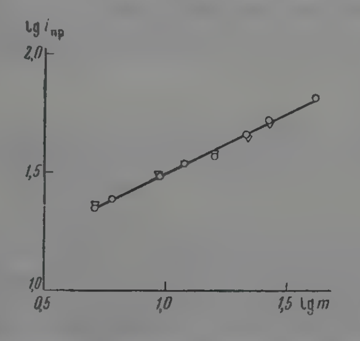


Рис. 3. Зависимость логарифма плотности предельного тока диффузии на вращающийся Pt дисковый электрод от логарифма скорости вращения дискового электрода. (Разряд ионов Ag^+ на Pt электроде из 0,0256 вес.% раствора $AgNO_3$ в эвтектике $KNO_3 — NaNO_3$, при 300°)

Некоторые исследователи [24, 25] считают, что в этом случае форма кривых описывается уравнением Кольтгофа — Лингейна [31]:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_s}{f_s} + \frac{RT}{nF} \ln (i_{\text{пр}} - i).$$

Для анализа формы полярограмм, приведенных на рис. 2, были взяты из каждой полярограммы значения силы тока и рассчитаны величины $\lg (i_{\text{пр}} - i)$. Как видно из рисунка, все точки для четырех полярограмм

хорошо укладываются на прямую в графике

$$E - \lg (i_{\text{пр}} - i).$$

Отсюда следует, что полученные нами полярограммы описываются уравнением Кольтгофа — Лингейна. Найденные из графиков предлогарифмические факторы составляют 0,129, что согласуется с рассчитанной величиной 2,3 RT/nF, которая для 300° составляет 0,1136, при $n = 1$.

Поэтому можно считать, что при электролизе раствора нитрата серебра в расплавленной эвтектике из нитратов калия и натрия разряд ионов серебра протекает с участием одного электрона. Можно утверждать, что полярограммы, полученные нами на вращающемся дисковом электроде, не искажены максимумами (хотя бы скрытыми). Об этом свидетельствует неизменность наклона линий в координатах $E - \lg (i_{\text{пр}} - i)$ (рис. 4).

Как видно из рис. 2, все полярограммы начинаются практически при

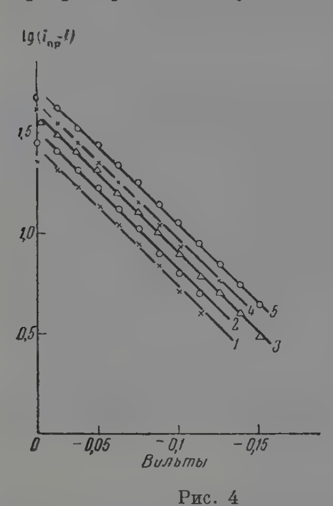


Рис. 4

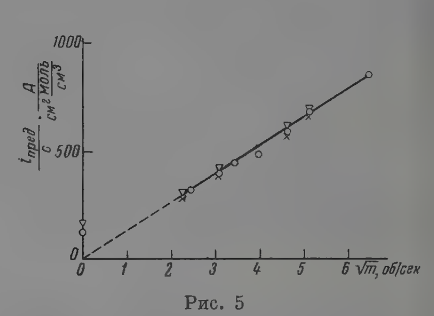


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $\lg (i_{\text{пр}} - i)$ от напряжения для полярограмм раствора 0,0256 вес.% $AgNO_3$ в $KNO_3 - NaNO_3$ на Pt дисковом вращающемся электроде: *1* — 5,03; *2* — 9,41; *3* — 15,8; *4* — 21,4; *5* — 26,6 *об/сек*

Рис. 5. Зависимость величины предельного тока диффузии разряда ионов Ag^+ на Pt дисковый вращающийся электрод, отнесенного к концентрации $AgNO_3$ в эвтектике $KNO_3 - NaNO_3$ (*моль/см*³), от корня квадратного из скорости вращения дискового электрода, при 300°

одинаковом напряжении для всех скоростей вращения диска, что является еще одним доказательством в пользу применимости уравнения Кольтгофа—Лингейна для полученных нами полярограмм разряда ионов серебра.

В литературе имеются сведения о вязкости расплавленной эвтектики из нитратов калия и натрия при температурах 350—450° [35]. Пользуясь методикой, предложенной В. Т. Славянским [36], и зависимостями вязкости для чистых нитратов от температуры и известными значениями вязкости для эвтектики, путем экстраполяции мы вычислили вязкость эвтектики для 300°, которая принимается нами равной 0,03 пуаза.

Плотность эвтектической смеси из нитратов калия и натрия для 300° составляет $\rho = 1{,}915$ *г/см*³ [37].

Отсюда кинематическая вязкость растворителя при 300°

$$\nu = 0{,}03/1{,}915 = 0{,}0157 \ \text{см}^2/\text{сек}.$$

На рис. 5 приведена зависимость $i_{\text{пр}}/c = f(m)$ для трех опытов с растворами азотнокислого серебра различной концентрации, где $i_{\text{пр}}$ — плот-

ность тока в $A/см^2$, c — концентрация ионов серебра в *моль/см*^{3}, m — скорость вращения в *об/сек*. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, проходящую через начало координат.

Из рис. 5 находим величину

$$\frac{i_{пр}}{c\sqrt{m}} = 0{,}62\, nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\sqrt{\pi} = 132.$$

Отсюда коэффициент диффузии ионов серебра равен

$$D = 0{,}945 \cdot 10^{-5}\ см^2/сек.$$

На этом же рисунке на оси ординат обозначены точки, соответствующие предельному току на неподвижной дисковый электрод. Величина его

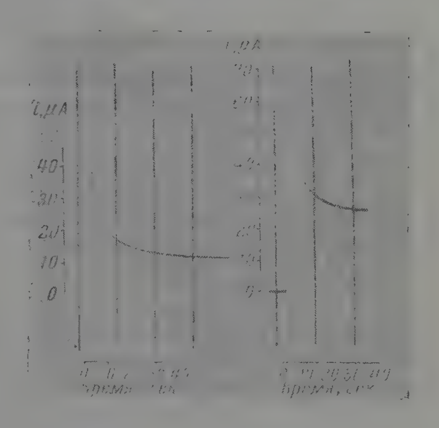


Рис. 6. Изменение диффузионного тока во времени на стационарный дисковый Pt электрод из эвтектики KNO_3 — $NaNO_3$ (фон) при постоянном напряжении на индикаторном дисковом электроде 0,2 V, электрод сравнения — серебро, при 300°

Рис. 7. Изменение диффузионного тока во времени на стационарный дисковый Pt электрод из 0,0256 вес.% раствора $AgNO_3$ в эвтектике KNO_3 — $NaNO_3$ при постоянном напряжении на индикаторном дисковом электроде 0,2 V; электрод сравнения Ag при 300°

Рис. 6 Рис. 7

примерно соответствует току на диск, вращающийся со скоростью 1 *об/сек*. Исходя из этого, можно оценить возможность повышения чувствительности полярографического метода в расплавах с применением вращающегося электрода.

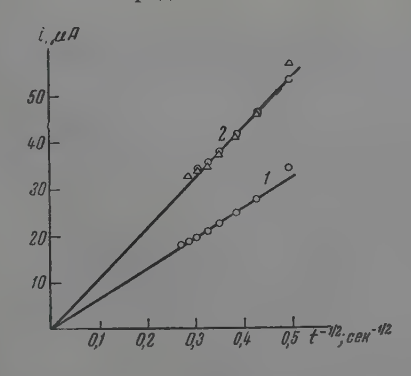


Рис. 8. Изменение диффузионного тока во времени на стационарный дисковый Pt электрод: *1* — из эвтектики KNO_3 — $NaNO_3$ (фон) и *2* — из 0,0256 вес.% раствора $AgNO_3$ в KNO_3 — $NaNO_3$ при постоянном напряжении на индикаторном дисковом электроде 20V. Электрод сравнения Ag при 300°

Коэффициенты диффузии ионов серебра в эвтектической смеси из нитратов калия и натрия определяли Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков и Л. С. Беренблюм [34] на основе спада тока во времени на торцевом электроде. Полученные ими величины в несколько раз больше наших. Как указывают сами авторы, их величины завышены, поскольку при

измерениях не учитывалось влияние остаточного тока восстановления фона. Как показали наши измерения, фон дает значительные токи нестационарной диффузии. Поэтому нам казалось целесообразным повторить опыты [34] с учетом остаточного тока.

На рис. 6 приведена кривая зависимости силы тока от времени при 0,2 V для чистого растворителя (фона), а на рис. 7 — аналогичная кривая для 0,025 вес.% раствора азотнокислого серебра.

На рис. 8 приведены графики зависимости $i_t = f(t^{-1/2})$ для чистого фона и раствора азотнокислого серебра. Рис. 8 показывает, что закон линейной диффузии наблюдается примерно до 12 сек. после включения напряжения.

Расчет коэффициента диффузии по формуле:

$$D = \left(\frac{i_t \sqrt{t} \sqrt{\pi}}{nFcA} \right)^2,$$

при условии, что i_t является разностью действительного тока и тока фона в соответствующие моменты времени, дает

$$D = \left(\frac{40 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{3{,}14}}{1.96500 \cdot 2{,}87 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0784} \right)^2 = 1{,}06 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Эта величина находится в хорошем согласии с величиной, полученной на основе уравнения В. Г. Левича.

Выводы

1. Получены автоматические полярограммы разряда ионов серебра на платиновом дисковом вращающемся индикаторном электроде на фоне расплавленной эвтектической смеси из нитратов калия и натрия.

2. Найдено, что предельный ток диффузии возрастает, в согласии с теорией В. Г. Левича, пропорционально скорости вращения диска в степени $\frac{1}{2}$.

3. На основе уравнения В. Г. Левича определен коэффициент диффузии ионов серебра, который оказался равным

$$D = 0{,}945 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

4. Определен коэффициент диффузии ионов серебра на основе измерения спада тока во времени на стационарном дисковом электроде с учетом остаточного тока фона: $D_{Ag^+} = 1{,}06 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек.*

Куйбышевский авиационный институт

Поступила 2.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, Ж. физ. химии, **18**, 355, 1944.
2. Ю. Г. Сивер, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, **22**, 53, 1948.
3. Ю. Г. Сивер, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, **23**, 428, 1949.
4. А. И. Федорова, Г. А. Видович, Докл. АН СССР, **109**, 13, 5, 1956.
5. H. Hogge, B. Kraichman, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1431, 1954.
6. Э. А. Айказян, А. И. Федорова, Докл. АН СССР, **86**, 1137, 1952.
7. А. Н. Фрумкин, Г. А. Тедорадзе, Докл. АН СССР, **118**, 530, 1958.
8. Ю. В. Плесков, Докл. АН СССР, **117**, 645, 1957.
9. Э. А. Айказян и Ю. В. Плесков, Ж. физ. химии, **31**, 205, 1957.
10. Ю. В. Плесков, Б. Н. Кабанов, Докл. АН СССР, **123**, 884, 1958.
11. В. Д. Юхтанова, Докл. АН СССР, **120**, 137, 1958.
12. Р. Р. Догонадзе, Ж. физ. химии, **32**, 2437, 1958.
13. А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов, Докл. АН СССР, **126**, 115, 1959.
14. Ю. Б. Иванов, В. Г. Левич, Докл. АН СССР, **126**, 1959.
15. Ю. В. Плесков, Докл. АН СССР, **126**, 111, 1959.
16. Я. Коутецкий, В. Г. Левич, Ж. физ. химии, **32**, 1565, 1958.

17. М. Б. Бардин, Ю. С. Ляликов и В. С. Темянко, Ж. аналит. химии, 14, 24, 1959.
18. Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, Укр. хим. ж., 19, 48, 1953.
19. Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, Докл. АН СССР, 91, 115, 1953.
20. И. Л. Панченко, Укр. хим. ж., 21, 468, 1955.
21. Ю. К. Делимарский, К. М. Калабалина, Докл. АН СССР, 116, 433, 1957.
22. Ю. К. Делимарский, Т. Н. Капцова, Ж. неорган. химии, 3, 275, 1958.
23. Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец, Л. С. Беренблюм, Ж. физ. химии, 22, 1108, 1948.
24. E. D. Black, T. De-Vries. Analyt. Chem. 27, 906, 1955.
25. H. A. Laitinen, H. C. Liu, W. S. Ferguson, Analyt. Chem., 30, 1266, 1958.
26. Н. Г. Човнык, Докл. АН СССР, 87, 1033, 1952.
27. Н. Г. Човнык, Докл. АН СССР, 100, 495, 1955.
28. Н. Г. Човнык, Ж. физ. химии, 30, 277, 1956.
29. Н. Г. Човнык, Тр. 4-го совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 358.
30. Я. Гейровский, Полярографический метод, теория и практическое применение, ОНТИ, 1937.
31. И. И. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948.
32. И. Д. Панченко, Программа VIII Менделеевского съезда, Изд-во АН СССР, 1958.
33. Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, Ж. физ. химии, 24, 1486, 1950.
34. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков и Л. С. Беренблюм. Ж. физ. химии, 27, 1848, 1953.
35. П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Барзаковский и Н. А. Белозерский. Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, 1937.
36. В. Т. Славянский, Ж. физ. химии, 27, 1777, 1953.
37. Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, т. 5, стр. 289, 1930.

POLAROGRAPHY OF MELTS.

III. APPLICATION OF THE ROTATING DISC ELECTRODE IN THE POLAROGRAPHY OF MELTS

N. G. Chovnyk and *V. V. Vashchenko (Kuibyshev)*

Summary

Automatic polarograms of silver ion discharge on a rotating platinum disc electrode have been obtained using a molten eutectic mixture of potassium and sodium nitrates as supporting electrolyte. The limiting diffusion current has been found to increase proportionately to the square root of the speed of rotation of the disc, in agreement with Levich's theory. Using Levich's equation the diffusion coefficient of the silver ions has been determined. It was found equal to $0.945.10^{-5}$ cm²/sec. Determination of the diffusion coefficient of silver ions from measurements of the time fall in current at a stationary disc electrode, account being made of the residual current of the supporting electrolyte, gave a value of $D_{Ag^+} = 1.06 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПОД ИЗОЛЯЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

II. КИНЕТИКА КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПОД ИЗОЛЯЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский и В. В. Леонов

Широкое применение лако-красочных и изоляционных покрытий для защиты металлов от коррозии, разработка и внедрение новых изоляционных покрытий на основе высокополимерных синтетических материалов требуют специального развития научных основ и изучения механизма коррозии металлов под защитными изоляционными пленками.

Опубликованный в литературе материал в основном посвящен исследованию электрохимических процессов коррозии под защитными окисными пленками [1—4]. Имеющиеся отдельные работы по исследованию защитных свойств ряда изоляционных покрытий на металлах относятся в основном к изучению факторов, определяющих устойчивость изоляционных материалов в агрессивных коррозионных средах [5, 6]. О влиянии изоляционных пленок на электрохимические свойства металлов имеются лишь отдельные сведения [7, 8].

Ряд авторов [9—11] полагают, что защитные свойства изолирующих покрытий определяются скоростью диффузии влаги через изоляционный слой, осмотическим давлением в порах и капиллярах покрытия и электрокинетическими явлениями. По-видимому, все эти факторы имеют определенное значение тогда, когда поверхность металла покрыта изолирующим слоем, в котором отсутствуют дефекты и тем самым исключается возможность проникновения коррозионной среды к поверхности металла. Электрохимическая природа металла в этом случае существенного влияния на устойчивость изоляционного покрытия оказывать не будет. Однако в практике такие идеализированные случаи редко встречаются. Как правило, большинство самых совершенных защитных покрытий имеют дефекты и поры, через которые электролит проникает к поверхности металла. В результате этого под защитной пленкой развиваются электрохимические процессы коррозии, скорость которых будет определяться как электрохимическими свойствами металла, так и природой изолирующей пленки и коррозионной среды [12]. В свою очередь сами коррозионные процессы могут способствовать дальнейшему разрушению защитного покрытия на металле.

В настоящей работе исследованы закономерности протекания катодного процесса на металлах с различными электрохимическими и коррозионными характеристиками, имеющих на своей поверхности тонкие изолирующие пленки различной природы.

Экспериментальная часть

В качестве исследуемых материалов в работе использовались платина, медь и железо. Исследуемые изолированные электроды поляризовались катодно в подкисленном растворе 0,1 N $FeSO_4$ + 0,1 N $Fe_2(SO_4)_3$ с pH = 2. Этот раствор был выбран из тех соображений, что в нем протекание катодной деполяризующей реакции $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$, а также анодного процесса растворения железа, происходят без выделения твердой или газообразной фазы и, таким образом, процесс коррозии под пленкой не

будет осложнен вторичными явлениями. Помимо этого, этот раствор является достаточно коррозионно активным, и, следовательно, влияние коррозионных процессов будет быстро проявляться.

Для фиксирования изменений, происходящих на поверхности изолированного электрода в процессе его катодной поляризации, использовался метод измерения емкости и сопротивления. Как известно, этот метод нашел широкое применение при исследовании процессов, связанных с поверхностными явлениями на металлах [13].

Исследуемым электродом служила армированная в стеклянную трубку проволочка из соответствующего металла диаметром 0,5—1,0 *мм*.

Изоляционные пленки из битума, бакелитового лака, парафина, нитролака наносились путем погружения проволочного электрода в жидкий изоляционный материал с последующим очень медленным равномерным извлечением образца из ванны

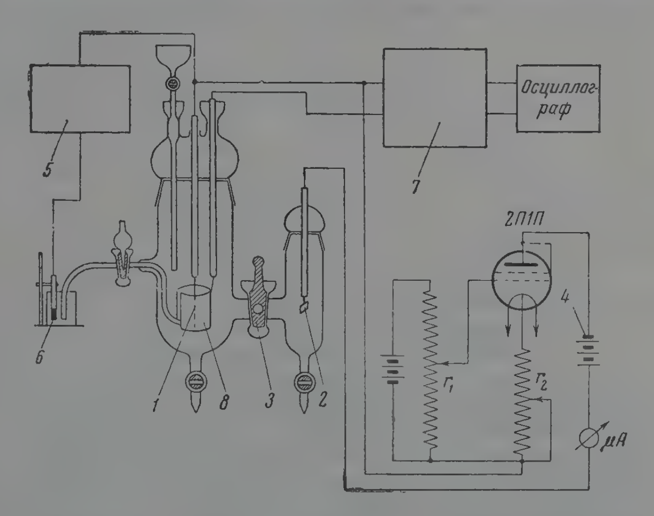


Рис. 1. Схема установки для исследования электрохимических процессов на изолированных металлах

покрытия при помощи мотора Уоррена. Толщина изоляционных пленок, которая могла быть регулирована вязкостью среды и скоростью извлечения, была принята для данного исследования 1—6 μ.

Общая схема ячейки, поляризующей установки и моста для измерения емкости и сопротивления приведена на рис. 1. Исследуемый электрод *1* помещался в ячейку, наполненную электролитом. Поляризация осуществлялась при помощи вспомогательного платинового электрода *2* через разделительный шлиф *3*. Плотность поляризующего тока регулировалась путем изменения потенциала управляющей сетки катодной лампы 2П1П посредством сопротивлений r_1 и r_2. Питание на лампу подавалось от батареи БАС-80 *4*. Потенциал электрода измерялся катодным вольтметром *5* по отношению к насыщенному медносульфатному полуэлементу *6*. Измерение емкости и сопротивления исследуемого электрода производилось мостом *7* при помощи вспомогательного платинового цилиндра *8*. Опыты велись при комнатной температуре около 20° без специального термостатирования.

Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены кривые катодной поляризации неизолированной *а* и изолированной битумом *б* платины в растворе 0,1 N Fe^{2+} + 0,1 N Fe^{3+}*. Как видно из рис. 2,*а* процесс восстановления Fe^{3+} на неизолированной платине вплоть до плотности тока равной 0,5 *мА/см*² протекает без существенного торможения (кривая *1*). На изолированном электроде (рис. 2,*б*, кривая *1*) этот процесс тормозится уже при плотности тока 1—5 μ*А/см*². Если полагать, что электрохимический процесс восстановления Fe^{3+}

* На всех приведенных рисунках отчет потенциала произведен по отношению к нормальному водородному электроду.

протекает преимущественно в порах и дефектах изоляционной пленки, то очевидно, что при сохранении в процессе поляризации начальной (сквозной) пористости пленки, полученная на изолированном электроде катодная поляризационная кривая в принципе должна воспроизвести катодную кривую для неизолированного электрода, но сильно уменьшенную по шкале токов в $1/K$ раз (где K — доля открытой поверхности металла в порах). Иначе говоря, изолированный электрод можно было бы рассматривать как электрод, площадь которого в $1/K$ раз меньше площади неизолированного электрода. Однако из рис. 2,*а* видно, что катодная кривая для изолированного электрода не только количественно, но и качественно отличается от катодной кривой для неизолированного электрода.

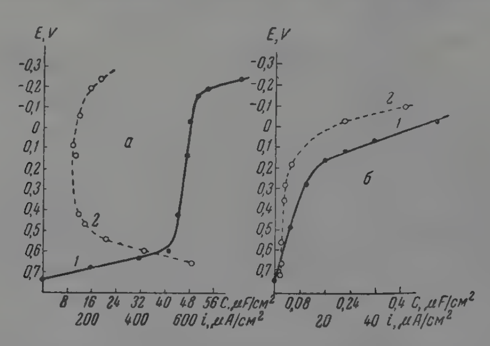


Рис. 2. Кривые катодной поляризации и изменения емкости неизолированной и изолированной битумом платины в растворе 0,1 *N* Fe^{3+} +0,1 *N* Fe^{2+}. *а*: *1* — катодная поляризация неизолированного платинового электрода, *2* — зависимость дифференциальной емкости от потенциала неизолированного платинового электрода; *б*: *1* —катодная поляризация изолированного битумом платинового электрода; *2* — зависимость дифференциальной емкости от потенциала изолированного битумом платинового электрода

Уже при небольших плотностях катодного тока происходит сильное торможение реакции восстановления Fe^{3+}. При достижении потенциала 0,2—0,3 V протекание катодного процесса на изолированном электроде значительно облегчается. Такое поведение изолированного электрода, по-видимому, не может быть связано с растворением или восстановлением изоляционной пленки, поскольку битум является материалом, устойчивым в электролите. Можно полагать, что уменьшение торможения катодного процесса связано с сильным увеличением электрохимически активной поверхности изолированного электрода в процессе катодной поляризации. Это предположение подтверждается из анализа кривых изменения емкости изолированного электрода в процессе катодной поляризации. На рис. 2,*а* (кривая *2*) показано изменение дифференциальной емкости неизолированного платинового электрода в зависимости от потенциала *. В интервале потенциалов — 0,2 до 0,5 V емкость неизолированного платинового электрода остается практически постоянной. Емкость изолированного электрода (рис. 2,*б*, кривая *2*) не изменяется до потенциала 0,1 V. При дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную область емкость электрода быстро возрастает, достигая значения 2—3 μF/*см*². Характерно, что рост емкости изолированного электрода начинается при потенциалах, соответствующих области облегчения («активации») катодного процесса. Следует заметить, что для активации катодного процесса

* Во всех случаях емкость электродов измерялась при частоте 1000 *гц*.

на изолированной платине необходимо сместить потенциал электрода от начального значения на 0,6—0,8 V.

Основываясь на приведенных результатах, можно полагать, что сильная поляризация изолированного электрода при низких плотностях катодного тока связана в основном с диффузионным торможением в сквозных порах и капиллярах изоляционной пленки. Основная поверхность электрода в этой области потенциалов остается инертной в электрохимическом отношении. При дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную область, в силу увеличения градиента потенциала и появления проводимости на тонких участках пленки, становится возможным протекание катодного процесса непосредственно на внешней поверхности самой пленки.

Появление проводимости на тонких участках битумной пленки можно наблюдать и помимо электролита.

На рис. 3 приведена катодная ветвь вольтамперной характеристики изолированного пленкой битума железного электрода, погруженного в ртуть. Средняя толщина пленки была равна 0,2 μ. Как видно из рис. 3, уже при достижении разности потенциалов в несколько десятых вольта, наиболее тонкие участки пленки становятся электропроводными, причем проводимость пленки быстро возрастает с увеличением разности потенциалов.

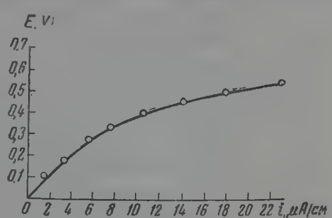


Рис. 3. Вольтамперная характеристика изолированного битумом железного электрода

Появление электронной проводимости на отдельных участках изолирующей пленки на платине в электролите не является, по-видимому, единственной причиной облегчения катодного процесса на изолированном электроде. Если бы это облегчение было связано только с наступлением электронной проводимости изоляционной пленки при повышении в ней градиента потенциала, то следовало бы ожидать, что прямой и обратный ход катодных кривых и кривой емкости совпадут. Экспериментальные результаты показывают, что при обратном ходе катодной кривой поверхность электрода остается более активной, а емкость изолированного электрода оказывается большей по сравнению с начальной емкостью. Это говорит, что в процессе катодной поляризации на поверхности изолированного электрода происходят также и необратимые изменения в сторону увеличения электрохимически активной площади электрода. Эти изменения являются уже следствием электрического пробоя наиболее тонких участков пленки. Можно допустить, что в силу большой напряженности электрического поля тонкие участки изоляционной пленки становятся проницаемыми для ионов электролита, которые, проникая к поверхности металла, перфорируют изоляционную пленку и увеличивают ее сквозную пористость. В силу этого обстоятельства в процессе катодной поляризации постепенно увеличивается активная площадь металла, что приводит к дополнительному облегчению электрохимического процесса.

Аналогичные явления наблюдались на медных изолированных электродах. На рис. 4 приведены кривые катодной поляризации неизолированного медного электрода (*а*) и электрода под пленкой битума (*б*). Так же как и на изолированной платине катодный процесс на изолированном медном электроде сильно тормозится до потенциала — 0,4 V (рис. 2,*б*, кривая *1*), а затем происходит облегчение катодной реакции. Изменение емкости изолированного электрода (кривая *2*, рис. 4,*б*) качественно соответствует ходу катодной кривой. Однако на меди для активации катодного процесса на пленке необходимо сдвинуть потенциал электрода всего на 0,25—0,3 V от его начального значения в данном электролите.

Наконец, на изолированном железе, потенциал коррозии которого в данном растворе более отрицательный, по сравнению с потенциалом пла-

тины и меди, заметного торможения катодной реакции даже при низких плотностях тока не наблюдается (рис. 5,б, кривая 1). Емкость изолированного железного электода в процессе поляризации меняется незначительно (кривая 2). Эти результаты говорят о том, что при погружении

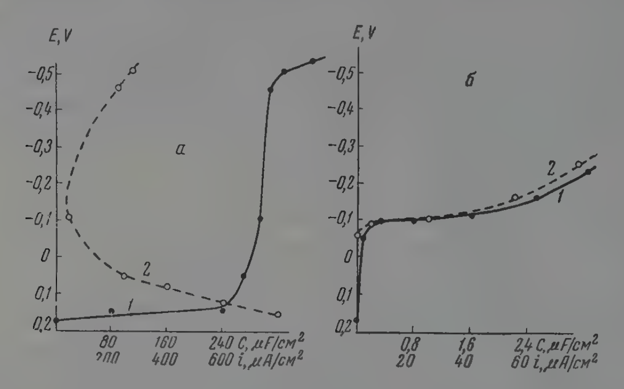


Рис. 4. Кривые катодной поляризации и изменения емкости неизолированной и изолированной битумом меди в растворе 0,1 N Fe^{3+} + 0,1 N Fe^{2+}. *а*: *1* — катодная поляризация неизолированной меди; *2* — зависимость дифференциальной емкости от потенциала неизолированного медного электрода; *б*: *1* — катодная поляризация изолированной битумом меди; *2* — изменение дифференциальной емкости изолированной битумом меди

в электролит изолированного железного электрода изоляционная пленка находится в области активного состояния, и дальнейшая катодная поляризация существенно не изменяет поверхностного состояния железного электрода. Последующее увеличение торможения катодного процесса

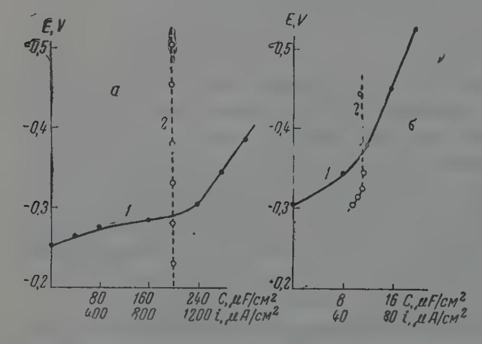


Рис. 5. Кривые катодной поляризации и изменения емкости изолированного битумом и неизолированного железа в растворе 0,1 N Fe^{3+} + 0,1 N Fe^{2+}. *а*: *1* — катодная поляризация неизолированного железа, *2* — изменение дифференциальной емкости неизолированного железного электрода; *б*: *1* — катодная поляризация изолированного битумом железа; *2* — изменение дифференциальной емкости изолированного битумом железного электрода

при больших плотностях тока, по-видимому, связано с концентрационными явлениями в приэлектродном слое.

Описанные явления наблюдались также на платиновых электродах, изолированных бакелитовым лаком, парафином, нитролаком. Однако, в силу различия в электрических свойствах перечисленных материалов, облегчение катодного процесса и увеличение емкости электродов имели место при других значениях потенциала.

Опыты, проведенные в 0,5 N растворе NaCl также подтвердили указанные явления, однако, в силу низкой концентрации деполяризатора (кислорода) облегчение катодного процесса имело место при гораздо меньших плотностях катодного тока.

Из рассмотренного экспериментального материала видно, что, в принципе, на тонких участках изоляционной пленки возможно протекание катодного процесса. Пока еще не имеется данных о механизме катодной реакции на поверхности диэлектрика и о стадиях, лимитирующих катодный процесс, однако, несомненно, что наличие тонких, пористых изоляционных пленок на поверхности металла приводит не только к простому сокращению корродирующей поверхности металла, но и к существенному изменению механизма электрохимической коррозии. С другой стороны, при коррозии металлов, стационарный потенциал которых лежит в области активации изоляционной пленки, катодный процесс может протекать не только на оголенной поверхности металла в порах покрытия, но и на наиболее тонких участках пленки. В связи с увеличением общей площади катодной фазы и облегчением катодной реакции стационарный потенциал изолированного металла будет более благородным, чем потенциал этого же металла без изоляционной пленки. По этой причине участок поверхности металла под изоляционной пленкой может функционировать катодно по отношению к неизолированному участку. Таким образом, на поверхности металла, покрытого тонкой пористой изоляционной пленкой, возможно образование макро- и микрокоррозионных пар, в которых оголенные участки металла функционируют анодно, а изолированные участки работают катодно. Очевидно, что плотность коррозионного тока в этом случае будет зависеть как от электрохимической природы самого металла, так и от электрических свойств материала изоляционной пленки.

Авторы приносят благодарность А. А. Новикову за помощь, оказанную при выполнении экспериментальной части настоящей работы.

Выводы

1. Исследована кинетика катодного процесса на поверхности металлов, покрытых тонкими пористыми изоляционными пленками. Установлено, что облегчение катодной реакции на изолированных электродах, при определенных значениях потенциала, связано с появлением электронной проводимости пленки. Наряду с этим наблюдается также и необратимый процесс электрохимического перфорирования защитной пленки активными ионами в электрическом поле.

2. Рассмотрен возможный механизм коррозии металлов под пористыми изоляционными покрытиями. Показано, что на металлах, имеющих стационарный потенциал, лежащий в области появления электронной проводимости изоляционной пленки, катодный процесс может протекать как на поверхности металла в порах покрытия, так и на наиболее тонких участках изоляционной пленки.

Институт физической химии
Академия наук СССР

Поступила
3.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.
2. А. С. Афанасьев и Е. Н. Чемкова, Ж. физ. химии, **28**, 1975, 1954; Ж. прикл. химии, **26**, 172, 1953.
3. Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк, Н. И. Исаев, Проблемы коррозии и защиты металлов, Изд-во АН СССР, М., 1956, стр. 209.
4. Г. В. Акимов, Е. Н. Палеолог, Тр. Ин-та физической химии, вып. 2, 22, М., 1951.
5. В. И. Жуков, Теория и практика противокоррозионной защиты подземных сооружений, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 110.
6. В. С. Артамонов, Теория и практика противокоррозионной защиты подземных сооружений, Изд-во АН СССР, М. 1958, стр. 125.
7. С. Д. Дионисьев, Сб. студ. работ Ростовск. ун-та, вып. 3, 39, 1957.
8. В. А. Каргин, М. И. Карякина, З. Я. Берестнева, Хим. пром-сть, № 5, 20, 1956.

9. Л. К. Лепинь, Проблемы коррозии и защиты металлов. Изд-во АН СССР, М., 1956, стр. 107.
10. Yasushi Soto, Masuo Kamioka, Yuhei Nemoto, J. Elektrochem. Soc. Japan, 26, 1, E-26, 1958.
11. Л. Я. Цикерман, Теория и практика противокоррозионной защиты подземных сооружений, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 91.
12. Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский, В. В. Леонов, Ж. физ. химии, 35, № 2, 1961.
13. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.

MECHANISM OF THE ELECTROCHEMICAL CORROSION OF METALS UNDER INSULATION COATINGS.

II. KINETICS OF CATHODIC PROCESSES DURING THE CORROSION OF METALS UNDER INSULATION COATINGS

N. D. Tomashov, Yu. N. Mikhailovsky and ***V. V. Leonov*** *(Moscow)*

Summary

Cathodic processes on metals (Pt, Cu, Fe) of which the surface was coated with thin layers (1—6 microns) of insulating films (bitumen, bakelite and nitrocellulose) in solutions with oxido-corrosive properties have been investigated. When a certain potential was reached at the cathode electrons acquired the ability of passing through the film and cathodic depolarization took place at the film surface. For metals with sufficiently negative steady state potentials corrosion pairs may operate where sites of the metal surface coated with very thin insulation films behave as cathodes.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СТАЛИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ

В. В. Кузнецов и Б. Н. Варской

В литературе опубликован ряд работ, в которых исследовано влияние растворенного в стали водорода на ее физические и механические свойства.

Рентгенографическим методом, в основном, изучали изменение параметра кристаллической решетки и находили при этом расширение дифракционных линий [1—4].

Имеются данные об изменении твердости, параметра решетки и ширины дифракционных линий электроосажденного железа после дегазации методом холодной ионной бомбардировки [4] и после отжига. Дегазация холодной бомбардировкой не приводит к изменению твердости, параметра решетки и ширины рентгеновских линий. Отжиг после холодной дегазации не вызывал заметного удаления газа, но являлся причиной уменьшения параметра, большей остроты рентгеновских линий и уменьшения твердости. На основании полученных данных авторами выдвигается гипотеза об особом наклепе металла атомами водорода; наклеп не снимается после холодной дегазации. Так как в данной работе размытость дифракционных линий оценивалась отношением l/h, где l — ширина линии на микрофотометрической кривой на половине высоты, а h — высота, которая пропорциональна интенсивности линии, то по результатам измерений трудно сделать какое-либо заключение об изменении интенсивности линий.

На расширение рентгеновских линий при электролитическом насыщении водородом армко-железа указывается в работе [5], в которой изучалось отражение от систем плоскостей {110}, {112}, {222} и {123} поликристаллов и монокристаллов. Наибольшее расширение испытывают линии, отраженные от плоскостей {112}, на основании чего авторы делают вывод о преимущественном расположении атомов водорода в плоскостях {112} решетки железа. Однако литературные данные, характеризующие структурные изменения стали при электролитическом насыщении водородом, нередко противоречивы.

Цель данного исследования заключалась в том, чтобы на примере некоторых сталей проследить закономерность изменения ширины и интенсивности рентгеновских дифракционных линий в процессе электролитического насыщения водородом и выяснить возможность применения измерения ширины и интенсивности дифракционных линий для изучения наводороживания.

Экспериментальная часть

Исследование зависимости ширины и интенсивности дифракционных линий от степени насыщения водородом проводилось на образцах из армко-железа, стали 10 и стали 50 размером 20 × 20 × 0,2 *мм* и проволоки ОВП-0,50 диаметром 0,5 *мм* из стали У9А состава: C — 0,91%; Mn — 0,22%; Si — 0,25%; S <0,02%; P <0,03%. Все образцы отжигались в вакууме для устранения внутренних напряжений и искажений решетки, которые влияют на ширину и интенсивность дифракционных линий и, следовательно, маскировали бы эффект при насыщении металла водородом.

В тех случаях, когда это представлялось возможным, изучение какой-либо зависимости проводилось на одном образце, благодаря чему удалось избежать разброса результатов измерений из-за неизбежного различия в структуре разных образцов.

Насыщение образцов водородом производилось катодной поляризацией в растворах серной кислоты в специальной стеклянной ячейке с платиновым анодом, выполненным в виде спирали. Для ускорения насыщения металла водородом в электролит вводился катализатор наводороживания — мышьяковистый ангидрид. Концентрация As_2O_3, в расчете на элементарный мышьяк, приведена в *мг/л*. Перед поляризацией образцы из проволоки обезжиривались бензином и промывались горячей дистиллированной водой. Образцы из стальной жести, толщиной 0,2 *мм*, подвергались электрополировке.

Исследование изменения ширины дифракционных линий производилось на K_α-излучении Co в фокусирующей камере РКЭ при режиме $V = 30$ kV, $i = 10$ mA и продолжительности экспозиции 4 часа. При сьемке был использован коллиматор диаметром 4 *мм* и соблюдалась фокусировка на линию (310) железа. Расстояние от образца до пленки составляло 140 *мм*.

Исследование изменения интенсивности дифракционных линий производилось на K_α-излучении Mo в камере РКД (диаметр 57,3 *мм*) при режиме $V = 42$ kV, $i = 10$ mA и продолжительности экспозиции 6 час. Для ослабления вторичных характеристических лучей железа перед пленкой устанавливался фильтр из алюминия толщиной 0,4 *мм*, что позволило получать четкие рентгенограммы с незначительным фоном.

Рентгенограммы фотометрировались на микрофотометре МФ-2. По фотометрическим кривым определялись ширина дублета α_1 линии (310) и интегральные интенсивности линий (211) и (510). Изменение ширины линий определялось как $B - B_0 = \Delta B$, где B_0 — ширина линии (310) K_{α_1} отожженного образца, B — ширина этой же линии поляризованного образца. За меру изменения интенсивности принималась величина $\sqrt{\ln r} = \sqrt{\ln [(I'_1/I'_2)(I_2/I_1)]}$, где I_1 и I_2 — интенсивности линий (211) и (510) отожженного образца, I'_1 и I'_2 — интенсивности этих же линий поляризованного образца.

Рис. 1 показывает изменение интенсивности дифракционных линий в зависимости от времени насыщения образцов водородом. Интенсивность линий уменьшается ($\sqrt{\ln r}$ возрастает) с увеличением времени насыщения, но затем несколько возрастает, что, вероятно, обусловлено заметным

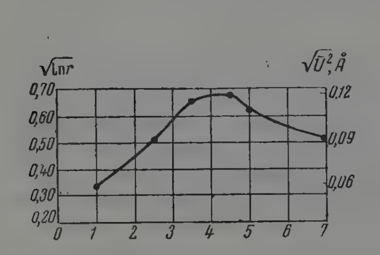


Рис. 1. Изменение интенсивности дифракционных линий и искажений III рода стали У9А в зависимости от времени (часы) катодного насыщения. Электролит 0,1N H_2SO_4 с добавкой As — 10 *мг/л*; $d_k = 400$ mA/*см*²

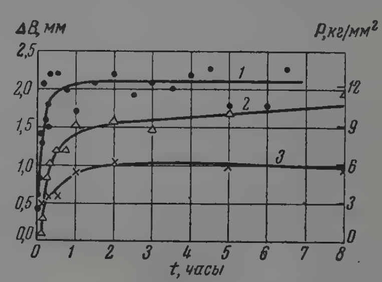


Рис. 2. Изменение ширины дифракционных линий и напряжений II рода в зависимости от времени катодного насыщения: 1 — армко-железо, 1 N H_2SO_4; 2 — сталь 10; 0,1 N H_2SO_4; 3 — сталь 50, 0,1 N H_2SO_4. Добавка As — 5 *мг/л*, $d_k = 50$ mA/*см*²

окислением поверхности образца кислородом, выделяющимся на аноде в процессе длительной поляризации большими токами.

Рис. 2 иллюстрирует изменение ширины линий армко-железа, стали 10 и стали 50 в зависимости от времени насыщения водородом. С увеличением времени насыщения ΔB закономерно возрастает и, достигнув некоторого предельного значения, остается неизменным. С увеличением содержания углерода в стали уменьшается предельное значение ΔB. С уве-

личением концентрации кислоты сокращается время, необходимое для достижения предельного насыщения.

Влияние концентрации добавки мышьяка на процесс насыщения водородом было изучено на армко-железе, на рентгенограммах которого наблюдаются наибольшие изменения ширины дифракционных линий.

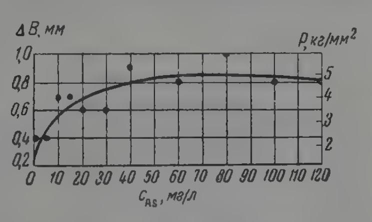


Рис. 3. Изменение ширины дифракционных линий и напряжений II рода армко-железа в зависимости от концентрации As в электролите. Электролит: 0,1 N H_2SO_4; $d_k = 50$ mA/*см*²; время насыщения 10 мин.

Из рис. 3 можно видеть, что наиболее существенно влияют на наводороживание небольшие концентрации мышьяка. Режим насыщения в данном случае подбирался таким, что предельное насыщение, отмеченное на рис. 2, не достигалось.

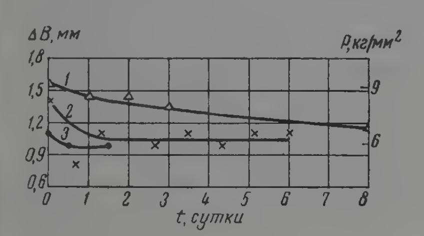


Рис. 4. Изменение ширины дифракционных линий и напряжений II рода армко-железа в зависимости от времени выдержки в термостате после окончания наводороживания: *1* — 20°; *2* — 100°; *3* — 200°

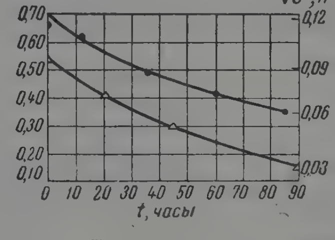


Рис. 5. Изменение интенсивности дифракционных линий и искажений III рода стали У9А в зависимости от времени выдержки в термостате после окончания наводороживания: *1* — 185°; *2* — 100°

На рис. 4 и 5 представлены зависимость ΔB и $\sqrt{\ln r}$ от времени, прошедшего после наводороживания. Образцы выдерживались в термостате при различных температурах. Обращает внимание неодинаковое поведение ΔB и $\sqrt{\ln r}$ в зависимости от времени и температуры выдержки.

Обсуждение результатов

Полученные нами результаты можно объяснить следующим образом. В процессе катодной поляризации образцов некоторая часть атомарного водорода проникает в глубь металла и образует твердый раствор внедрения, искажая кристаллическую решетку. Известно, что искажения решетки при образовании твердых растворов представляют собой неупорядоченные смещения атомов из их идеальных положений и носят название статических искажений III рода. Такие искажения вызывают уменьшения интенсивности дифракционных линий.

Измерение интенсивности дифракционных линий позволило установить, что при наводороживании отожженной стали У9А напряжения III рода достигают максимального значения $\sqrt{\overline{u^2}} = 0{,}12$Å (рис. 1), что, вероятно, отвечает состоянию предельно насыщенного или пересыщенного неупорядоченного твердого раствора.

Другая часть атомарного водорода, окклюдированного металлом, молизуется и выделяется в межкристаллических и внутрикристаллических пустотах, создавая там большие давления и упруго деформируя зерна, что приводит к расширению дифракционных линий. Возникающие при этом упругие напряжения *P* II рода в процессе насыщения возрастают до некоторого предельного значения, оставаясь затем практически неизменными (рис. 2), что можно объяснить наступлением относительного равновесия между скоростью проникновения водорода в металл и скоростью выделения молекулярного водорода из внутренних пор по образующимся трещинам.

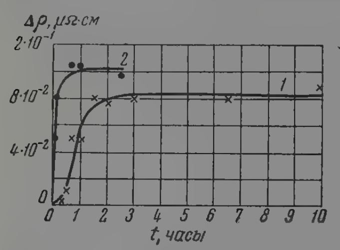


Рис. 6. Изменение электрического сопротивления стали У9А в зависимости от времени катодного насыщения: *1* — 0,1 *N* H_2SO_4 с добавкой As — 10 *мг/л*; *2* — 2 *N* H_2SO_4 с добавкой As 10 *мг/л*, $d_к$ = 50 mA/*см*^{2}

Предположение о существовании двух форм водорода подтверждается данными об изменении напряжений II рода и искажений III рода в зависимости от времени выдержки образцов после наводороживания (рис. 4 и 5). При достаточно длительной выдержке образцов на воздухе или при нагреве до 100—200° искажения III рода исчезают почти полностью, в то время как напряжения II рода изменяются мало. Водород, находящийся в твердом растворе в виде атомов, обладает гораздо большей подвижностью, чем молекулярный водород, и сравнительно легко удаляется из металла при незначительном нагреве. Молекулярный же водород остается в микропорах, обусловливая существование напряжений II рода. Атомарный водород частично может выделяться в микропоры, рекомбинируясь там в молекулярный водород и теряя тем самым возможность выхода из металла.

На существование двух форм окклюдированного металлом водорода указывают и данные об изменении электрического сопротивления стали под влиянием наводороживания. Полученная нами зависимость изменения электрического сопротивления проволоки из стали У9А от времени катодной поляризации в серной кислоте (рис. 6) аналогична изменениям статических искажений в решетке и упругих деформаций зерен металла, происходящих под влиянием наводороживания (рис. 1 и 2). При этом нагревание образцов до 200° приводит к значительному уменьшению электрического сопротивления, но, однако, последнее оказывается всегда больше, чем у ненаводороживаемых образцов.

Уменьшение предельного значения напряжений II рода с увеличением содержания углерода в стали объясняется, по-видимому, большим количеством карбидной фазы, которая увеличивает хрупкость металла. Трещины в нем начинают образовываться при меньшем давлении молекулярного водорода.

Выводы

1. Установлено, что напряжения II рода и искажения III рода отожженных образцов из армко-железа, стали 10 и стали 50 закономерно возрастают после катодной поляризации в серной кислоте.

2. Появление искажений III рода обусловлено образованием твердого раствора водорода в металле; появление напряжений II рода объясняется выделением молекулярного водорода в микропорах.

3. Метод измерения интенсивности и ширины дифракционных линий может быть с успехом применен для исследования структурных изменений в металлах, происходящих под влиянием поглощенного водорода.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
3.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Баймаков и М. И. Замоторин, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953.
2. М. И. Заматорин и И. И. Агеева, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, № 6, 1953.
3. A. Portevin, G. Chaudron et L. Moreau, C. R., 204, 1252, 1937.
4. L. Moreau, G. Chaudron et A. Portevin, C. R., 201, 212, 1935.
5. J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, C. R., 244, 9, 1195, 1957.

X-RAY STUDY OF THE STRUCTURAL CHANGES IN STEEL ON ELECTROLYTIC SATURATION WITH HYDROGEN

V. V. Kuznetsov and ***B. N. Barskoi*** *(Perm')*

Summary

It has been found that second order stresses and third order distortions in annealed specimens of Armco-iron, steel 10 and steel 50 regularly increase after cathodic polarization in sulfuric acid. Third order distortions are due to the formation of a solid solution between hydrogen and the metal; second order stresses are explained by the evolution of molecular hydrogen in the micropores. Determination of the intensity and width of diffraction lines may be used as a fruitful method in studying structural changes in metals taking place as the result of hydrogen sorption.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

I. МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПРОПАНА

А. Д. Степухович, Р. В. Косырева и В. И. Петросян

Настоящая работа посвящена изучению состава продуктов термического крекинга пропана в зависимости от глубины разложения, давления и температуры при помощи объемного хроматермографического анализа, позволяющего получать точные результаты [1—3]. С этой целью была сконструирована установка для проведения комплексного изучения кинетики распада и состава продуктов, для чего потребовалось разработать методику разделения многокомпонентной газовой смеси — продукта крекинга пропана — на газовой хроматографической колонке [2].

Кинетическая часть установки включала цилиндрический кварцевый реактор объемом 850 *см*^{3}, мембранный манометр для регистрации изменения давления в процессе крекинга при малых давлениях порядка 20 *мм* рт. ст. и U-образный манометр для измерения более высоких давлений. Первоначальная откачка установки производилась до вакуума порядка 10^{-5} *мм* рт. ст., а температура измерялась при помощи хромель-алюмелевой термопары, помещаемой во внутренний карман реактора. Реактор помещался в специально смонтированную цилиндрическую печь с очень малым градиентом температуры по длине, а температура во время опытов поддерживалась с точностью до ±0,5°.

Хроматографическая часть установки состояла из серии градуированных бюреток с капиллярной градуированной верхней частью, колонки, заполненной силикагелем марки МСМ (проходящим предварительную специальную обработку) и прибора для сжигания водорода и метана, герметически смонтированной с кинетической частью установки.

Продукты крекинга переводились (нагнетались) из реактора в специальную емкость при помощи насоса Шпренгеля, откуда уже перепускались на колонку. Точность определения компонента в пробе 15—20 *см*^{3} достигала ±0,05%.

Изучение состава продуктов термического крекинга проводилось при 590 и 620°, в интервале давлений 20—180 *мм* рт. ст. и глубинах превращения 10—75%, т. е. в области условий, для которых изучена кинетика крекинга смесей пропана с добавками (C_3H_6, *изо*-C_4H_8 и других) в наших прежних и настоящей работах [4, 5].

Результаты анализов продуктов термического крекигна пропана помещены в таблице, приведенной ниже.

При малых давлениях 20 *мм* рт. ст. и небольшой глубине разложения (~10%) распад пропана (590°) происходит с равными выходами парных продуктов (H_2—C_3H_6 и CH_4—C_2H_4) и заметным образованием этана.

С увеличением глубины разложения и давления пропана крекинг на метан—этилен становится преобладающим, при сохранении равенства выходов парных продуктов. С изменением глубины распада в интервале 13—46% выход метана и этилена увеличивается приблизительно в четыре раза, в то же время выход водорода и пропилена возрастает только в три раза.

Количества этана в продуктах увеличиваются с увеличением глубины разложения и давления.

Состав продуктов крекинга пропана по данным хроматографического анализа

Температура, °C	590				620			
Время, мин.	1		6		1		6	
Начальное давление, *мм* рт. ст.	20	180	20	180	20	180	20	180
% крекинга по анализу	13,1	20,3	38,5	46,8	28,9	38,8	62,4	76,0
Объемн. %	(3,0; 3,2)				(7,2; 7,2)	8,7	10,7	10,5
H_2	3,1*	5,3	8,55	9,5	7,2*			
CH_4	(3,0; 3,2)				(6,2; 6,3)	9,7	20,9	29,7
	3,1	4,5	9,3	12,7	6,25	9,7	18,25	20,0
C_2H_4	3,1	4,5	9,8	12,6	6,25			
	(3,0; 3,2)				(6,2; 6,3)	2,0	1,9	4,8
C_2H_6	0,4	0,7	1,8	2,5	1,95			
	(0,4; 0,4)				(2,0; 1,9)	8,7	10,7	11,0
C_3H_6	3,1	5,3	8,55	19,5	7,2			
	(3,0; 3,2)				(7,2; 7,2)	61,2	37,6	24,0
C_3H_8	86,9	79,7	61,5	53,2	71,15			
	(87,6; 86,2)				(71,2; 71,1)			
$\frac{CH_4 + H_2}{C_2H_4 + C_3H_6}$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,09	1,3
Длина цепи $\frac{(H_2 + CH_4)}{C_2H_6}$	15,5	14,0	10,2	8,9	7,0	9,2	16,6	8,2
$\frac{CH_4 + C_2H_4}{C_3H_6 + H_2}$	1,0	0,85	1,14	1,38	0,89	1,11	1,82	2,31
$\frac{C_2H_6}{(C_3H_8)\ \text{разл.}}$	0,030	0,034	0,046	0,053	0,067	0,051	0,030	0,063

* В столбцах помещены средние значения результатов двух почти совпадающих анализов, а в скобках — результаты отдельных анализов.

Предположение о том, что этан образуется по молекулярному механизму, согласно реакции:

$$C_3H_8 + C_3H_8 \rightleftarrows C_2H_6 + C_4H_{10}, \qquad (1)$$

необходимо отклонить, так как мы не обнаружили бутана в продуктах разложения.

Образование этана в качестве одиночного продукта в термическом крекинге пропана само по себе указывает на участие радикалов в процессе и с точки зрения радикально-цепного механизма может быть связано с реакциями:

$$C_2H_5 + C_3H_8 \begin{cases} \longrightarrow C_2H_6 + \dot{C}_3H_7 \\ \longrightarrow C_2H_6 + изо\text{-}\dot{C}_3H_7 \end{cases} \qquad (2)$$

или

$$2\dot{C}H_3 \rightleftarrows C_2H_6, \qquad (3)$$

или

$$\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_3H_7 \rightleftarrows C_2H_6 + C_3H_6. \qquad (4)$$

Реакция диспропорционирования радикалов (4) как путь для возникновения этана практически исключается, поскольку в продуктах не наблюдается повышенного выхода пропилена по сравнению с водородом.

Таким образом, для появления этана в процессе остаются лишь реакции (2) и (3).

Если мы условимся пренебречь побочными реакциями образования этана, а основные продукты распада будем считать возникающими по

радикально-цепному механизму, то определенная, при этом условии, кажущаяся длина цепи и равная отношению (H_2) + (CH_4)/(C_2H_6), с увеличением глубины распада уменьшается (см. таблицу) и стремится к постоянному значению, определяемому пределом торможения продуктами в самозамедляющейся реакции [2]. На пределе самоторможения кажущаяся длина цепи все еще порядка 8 звеньев. Это прямо доказывает цепной характер остаточной реакции на пределе самоторможения и не согласуется с утверждением Хиншелвуда и сотрудников [6] о молекулярном характере полностью заторможенной реакции крекинга.

Состав продуктов крекинга пропана при 620° дает аналогичную картину. Сначала при низких давлениях (20 *мм* рт. ст.) выходы метана и водорода почти одинаковые и соответственно более высокой температуре увеличиваются (в ~ 2 раза). Однако с увеличением глубины разложения и давления пропана реакция деметанизации становится преобладающей, несмотря на то, что повышение температуры для нее менее выгодно, чем для реакции дегидрогенизации. С изменением глубины распада в диапазоне 29—70% выход метана и этилена возрастает почти в пять раз, в то же время выход водорода и пропилена увеличивается только в 1,5 раза. Выход этана сначала изменяется сравнительно мало, но при большем давлении и глубине распада (180 *мм* рт. ст. и 76%) возрастает более, чем в два раза.

При больших глубинах распада (60—76%) наблюдается меньший выход этилена по сравнению с метаном, что указывает на вторичные реакции полимеризации (и частично гидрогенизации), в которые вступает этилен. При этом возможно образование бутиленов, замеченное в крекинге этана [3], которое нами не проверялось.

Кажущаяся длина цепи (за 1 мин.) приобретает значение на пределе торможения (~ 7 звеньев), так как при глубине распада порядка 30% достигается практически полностью самозаторможенное продуктами распада состояние.

К продуктам, оказывающим замедляющее влияние на скорость распада, относится пропилен [4].

С последующим увеличением давления длина цепи незначительно колеблется вокруг предельного значения (значение 16,6 при 20 *мм* рт. ст. и 62%, что, по-видимому, связано с заниженным выходом C_2H_6 по анализу).

Обратимся теперь к объяснению наблюденного нами явления смещения процесса крекинга в сторону деметанизации с увеличением глубины разложения.

Согласно радикально-цепному механизму крекинга пропана [7] метан и этилен образуются путем распада пропильных радикалов:

$$CH_3CH_2\dot{C}H_2 \rightleftarrows \dot{C}H_3 + C_2H_4. \quad (5)$$

Пропилен же и водород возникают путем распада изопропильных радикалов:

$$CH_3\dot{C}HCH_3 \rightleftarrows C_3H_6 + H. \quad (6)$$

Образование изопропильных радикалов из молекул пропана более вероятно, чем пропильных, вследствие того, что атака радикалов по месту менее прочных вторичных С—Н связей энергетически облегчена. В силу этого казалось, что реакция дегидрогенизации пропана должна преобладать над реакцией деметанизации.

Но если учесть высокую энергию диссоциации изопропильных радикалов, то можно предположить, что с реакцией диссоциации успешно кон-

курирует реакция изомеризации изопропильных в пропильные радикалы, которая происходит при столкновениях их с молекулами пропана:

$$CH_3\dot{C}HCH_3 + C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_8 + CH_3CH_2\dot{C}H_2. \quad (7)$$

В результате изомеризации часть изопропильных радикалов превращается в пропильные, и распад на этилен и метан усиливается по сравнению с реакцией дегидрогенизации пропана.

Некоторое значение в снижении выхода пропилена и водорода может играть то, что стерический фактор реакции образования изопропилрадикалов несколько меньше, чем для реакции возникновения пропильных радикалов.

С повышением температуры увеличивается скорость изомеризации изопропильных радикалов и это, по-видимому, является основной причиной усиления распада в направлении деметанизации.

Интересно отметить, что по данным анализов отношение $(CH_4) + (C_2H_4)/(C_3H_6) + (H_2)$ колеблется в пределах 0,9—2,3. Тогда как согласно радикально-цепной теории распада на небольшую глубину [7] оно равно 1,5 (600°). Эти отклонения совершенно естественны, если мы учтем, что распад происходит на большую глубину и включает реакции взаимодействия радикалов с олефинами и их изомеризацию.

Отношение $(CH_4) + (H_2)/(CH_4) + (C_3H_6)$ также при больших глубинах отклоняется от значения единицы, получающегося для него из теории Райса для неглубокого крекинга.

Сумма количеств образующихся H_2 и CH_4 зависит от температуры, тогда как для неглубокого распада этой зависимости не наблюдается.

Радикально-цепной характер крекинга пропана хорошо подтверждается также изучением кинетики распада по изменению давления, которая описывается уравнением самозамедляющихся реакций Динцеса — Фроста, получившим интерпретацию на основе радикально-цепного механизма в работах одного из нас [8].

При прочих равных условиях скорость распада пропана в шаровом реакторе ($d \approx 9$ *см*) меньше, чем в цилиндрическом, что также указывает на цепную природу крекинга [9].

Выводы

1. Изучена зависимость выходов продуктов термического крекинга пропана от глубины разложения, давления и температуры методом газовой хроматермографии.
2. Данные анализов по составу продуктов крекинга пропана подтверждают явление самоторможения распада, обнаруженное при изучении кинетики распада и существование предела торможения по длине цепи.
3. Полностью самозаторможенная продуктами реакция крекинга или остаточная реакция является цепной, а не реакцией молекулярной перегруппировки и имеет на пределе торможения кажущуюся длину цепи порядка 7—10 звеньев.
4. С увеличением глубины разложения и давления в крекинге пропана усиливается реакция деметанизации, что с радикально-цепной точки зрения объясняется реакцией изомеризации изопропильных радикалов в пропильные. Тем самым показана роль реакций изомеризации радикалов в формировании продуктов термического крекинга.
5. Изучение кинетики распада по изменению давления и составу продуктов во времени дает согласующиеся результаты.

Саратовский государственный университет
им. Г. Н. Чернышевского

Поступила
3.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Вяхирев, А. И. Брук, С. А. Гуглина, Докл. АН СССР, **90**, 1953.
2. А. Д. Степухович, Докторская диссертация, ИХФ, М. 1958.
3. А. Д. Степухович, Л. В. Деревенских, Ж. физ. химии, **34**, 2315, 1960.
4. А. Д. Степухович, Э. С. Швер, Докл. АН СССР, **89**, 1067, 1953; Ж. физ. химии, **27**, 1013, 1953.
5. А. Д. Степухович, Л. В. Деревенских, Ж. физ. химии, **29**, 2129, 1955.
6. F. J. Stubbs, C. Hinshelwold, Proc. Roy, Soc. A, **20**, 458, 1949.
7. Ф. О. Райс и К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Л., 1937.
8. А. Д. Степухович, Ж. физ. химии, **28**, 1882, 1954; Уч. записки СГУ, **56**, вып. физич, **51**, 1957.
9. А. Д. Степухович, Ю. Н. Наумов. Ж. физ. химии, **34**, 1488, 1960.

KINETICS AND MECHANISM OF HYDROCARBON DECOMPOSITION. MECHANISM OF THE THERMAL CRACKING OF PROPANE

A. D. Stepukhovich*, *R. V. Kosyreva* and *V. I. Petrosyan *(Saratov)*

Summary

A gas chromathermographic study has been made of the relation between the yield of products of the thermal cracking of propane and the extent of decomposition, the pressure and the temperature. Analytical data on the composition of the products confirm the self-inhibition of the cracking revealed in kinetic studies of the reaction and the existence of an inhibition limit with respect to the chain length. The reaction completely self-inhibited by the reaction products or the residual reaction is of a chain character rather than a molecular rearrangement and at the inhibition limit has an apparent chain length of 7—8 units. With increase in extent of decomposition and in pressure the demethanization reaction in the cracking process is intensified. This is explained in terms of the radical-chain theory by isomerization of isopropyl radicals to propyl radicals. In this way the part played by radical isomerization in the formation of cracking products is brought out. The cracking kinetics have been investigated by measurement of changes in pressure and in decomposition of the products, both methods yielding concordant results.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 3

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ KJ И RbJ В ИХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25°

Л. Л. Макаров и Д. Ю. Ступин

Определение коэффициентов активности одного электролита в присутствии другого представляет весьма сложную и практически важную садачу. Большая часть такого рода работ была проведена двумя методами: путем изучения растворимости солей в солевых растворах и из данных по э. д. с. соответствующих элементов. Лишь сравнительно недавно появились теоретические и экспериментальные работы, в которых такая же задача решается на основании данных изопиестических равновесий.

Настоящая работа посвящена определению коэффициентов активности KJ и RbJ в их смешанных водных растворах и проверке применимости к ним правил Харнеда и Акерлёфа—Томаса.

Теоретическая часть

Маккей и Перринг [1], исходя из равенства:

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial n_{H_2O}}\right)_{n_1,\, n_2} = \left(\frac{\partial \ln a_{H_2O}}{\partial n_1}\right)_{n_{H_2O},\, n_2},$$

которое легко получается из выражения полного дифференциала интегрального изобарного потенциала при P, $T = \text{const}$, пришли к соотношению, имеющему для 1 : 1 электролитов следующий вид:

$$0{,}036 \lg \frac{m\gamma_1}{M_R\Gamma_R} = \int\limits_0^{\lg a_{H_2O}} \left[-\frac{1}{m^2}\left(\frac{\partial m}{\partial \ln x_2}\right)_{a_{H_2O}} - \frac{1}{m} + \frac{1}{M_R}\right] d \lg a_{H_2O}, \qquad (1)$$

где m — общая моляльная концентрация электролитов; a — активность; γ — средний ионный коэффициент активности в тройном растворе; M_R и Γ_R — соответственно, моляльность и коэффициент активности в бинарном водном растворе, находящемся в изопиестическом равновесии с изучаемым тройным раствором; $x_i = m_i / m$ — молярная доля i-го компонента в солевом остатке тройного раствора: $0 \leqslant x_i \leqslant 1$; 1,2 и H_2O — индексы компонентов системы; R — индекс стандартного раствора, под которым понимается такой бинарный раствор, для которого известна зависимость коэффициента активности (Γ_R) от концентрации; n — число молей.

Интегрирование ведется при изменении состава системы по секущей ($x = \text{const}$).

Таким образом, для определения γ по формуле (1) необходимо знать зависимость общей моляльности от состава x в изопиестических условиях ($a_{H_2O} = \text{const}$).

Экспериментальная часть

Использованный нами ваккуумный эксикатор [2] помещался в термостат с двойными стенками, между которыми циркулировала вода при 25 ± 0,01°. С целью перемешивания растворов термостат устанавливался на платформу, которая при помощи специального устройства приводилась в колебательное движение. В вакуумном эксикаторе находились 11 бюксов с тройными растворами, в которых соотношение между

концентрациями компонентов варьировало от чистой одной соли до чистой другой; один бюкс со стандартным раствором NaCl и один бюкс со стандартным насыщенным раствором. Время, необходимое для установления изопиестического равновесия, варьировало от 72 час. при $a_{H_2O} = 0{,}7083$ (насыщенный раствор $SrCl_2$) до 432 час при $a_{H_2O} = 0{,}9800$ (насыщенный раствор $K_2Cr_2O_7$). Стандартный раствор NaCl использовался для контроля степени надежности изопиестических данных (табл. 1).

Таблица 1

Данные, характеризующие достижение изопиестического равновесия при 25° С

Стандартная соль	a_{H_2O} в насыщ. растворе по данным [3]	a_{H_2O} по стандарту NaCl [4]	Длительность опыта, часы
$SrCl_2$	0,7083	—	72
$NaNO_3$	0,7379	—	96
NaCl	0,7526	0,7526	72
NaCl	—	0,7745	168
KBr	0,8071	0,8067	168
KCl	0,8426	0,8429	168
$BaCl_2$	0,9019	0,8993	240
KNO_3	0,9248	—	240
$K_2Cr_2O_7$	0,9800	—	432

При изучении бинарных растворов RbJ, осмотические коэффициенты для которых приведены в литературе, лишь до $m = 5$ [4], в вакуумный эксикатор помещались четыре бюкса: два с раствором RbJ и два со стандартными растворами NaCl и $CaCl_2$.

В наших опытах использованы соли NaCl, $CaCl_2$ и KJ марки «х. ч.», перекристаллизованные из дважды дистиллированной воды, и соль RbJ, приготовленная двумя путями: из Rb_2CO_3— растворением в HJ, и из $RbNO_3$— путем переведения в сульфат с последующим осаждением ионов SO_4^{--}—раствором BaJ_2. В обоих случаях чистота RbJ контролировалась аргентометрическим весовым методом. В конечном препарате, перекристаллизованном из дважды дистиллированной воды, содержание RbJ составляло 99,8%.

Полученные в настоящей работе значения осмотических коэффициентов для KJ практически совпадали с ранее опубликованными [2]. В то же время осмотические коэффициенты для RbJ во всех наших опытах, начиная с $m = 2$ и выше, лежат систематически ниже известных из литературы [4]. К сожалению, не представляется возможным объяснить причину такого несоответствия, так как неизвестна чистота реактивов, использованных в указанной работе [4]. В дальнейших расчетах мы пользовались только нашими данными, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Осмотические коэффициенты и коэффициенты активности RbJ при 25° из изопиестических данных

m_{RbJ}	Ф		Г		m_{RbJ}	Ф		Г	
	По [4]	Наши данные	По [4]	Наши данные		По [4]	Наши данные	По [4]	Наши данные
2,5	0,893	0,893	0,524	0,524	5,5	—	0,926	—	0,504
3,0	0,901	0,900	0,518	0,518	6,0	—	0,930	—	0,503
3,5	0,911	0,906	0,516	0,513	6,5	—	0,934	—	0,502
4,0	0,921	0,912	0,515	0,510	7,0	—	0,938	—	0,501
4,5	0,931	0,917	0,516	0,507	7,5	—	0,942	—	0,501
5,0	0,940	0,922	0,517	0,505	7,63	—	0,943	—	0,500

Было проведено девять изопиестических опытов для тройных растворов. В качестве стандартных использованы насыщенные растворы последовательно: $SrCl_2$ $NaNO_3$, NaCl, KBr, KCl, $BaCl_2$, KNO_3 и $K_2Cr_2O_7$. Причем, за исключением первых двух опытов (с $SrCl_2$ и $NaNO_3$) в эксикатор всегда вносился раствор NaCl для контроля.

При анализе полученных данных было замечено, что общая моляльность раствора m всегда линейно связана с изменением состава (x_1 или x_2).

Так как при измерениях всегда использовались растворы чистых солей KJ и RbJ, то можно считать, что последние также являются стандартными. Тогда, заменив M_R и Γ_R, например, на M_1 и Γ_1, легко получаем

$$0{,}036 \ln \frac{m\gamma_1}{M_1\Gamma_1} = \int\limits_0^{\lg a_{H_2O}} \left[-\frac{1}{m^2}\left(\frac{\partial m}{\partial \ln x_2}\right)_{a_{H_2O}} - \frac{1}{m} + \frac{1}{M_1}\right] d \lg a_{H_2O} =$$

$$= \int\limits_0^{\lg a_{H_2O}} \frac{S^2 x_2^2}{m^2 M_1}\, d \lg a_{H_2O},$$

где

$$S^* = \left(\frac{\partial m}{\partial x_2}\right)_{a_{H_2O}} = -\left(\frac{\partial m}{\partial x_1}\right)_{a_{H_2O}}.$$

Уоллес и Маккой [5] для системы $KCl-KBr-H_2O$ нашли, что величина интеграла в правой части этого уравнения никогда не превышает 10^{-5}. Такое же положение имеет место в системах $KCl-RbCl-H_2O$ [6] и $KBr - RbBr - H_2O$ [7]. Причем эта поправка тем меньше сказывается при расчетах коэффициентов активности, чем более концентрированным является раствор. Для концентраций растворов $m > 2$ можно с достаточной точностью использовать упрощенное соотношение:

$$\left[\gamma_1 = \frac{M_1\Gamma_1}{m}\right]_{aH_2O}$$

и

$$\left[\gamma_2 = \frac{M_2\Gamma_2}{m}\right]_{a_{H_2O}}. \qquad (2)$$

Из анализа хода прямых $m = Sx_2$ для тройных растворов KJ и RbJ оказалось возможным и для данной системы ограничиться при расчетах значений γ формулой (2).

Обсуждение результатов

Поскольку расчеты изменения коэффициентов активностей при постоянной ионной силе представляют собой весьма трудоемкую задачу, то мы ограничились лишь несколькими значениями общей моляльности m.

Эмпирическое правило Харнеда [8], обоснованное теоретически Гуггенгеймом [9] на основании принципа Бренстеда о специфическом взаимодействии ионов, может быть выражено следующими соотношениями:

$$\lg \gamma_1 = \lg \gamma_{(0)1} + \alpha_{12}\, m_1 = \lg \gamma_{1(0)} - \alpha_{12}\, m_2,$$
$$\lg \gamma_2 = \lg \gamma_{(0)2} + \alpha_{21}\, m_2 = \lg \gamma_{2(0)} - \alpha_{21}\, m_1, \qquad (3)$$

где γ_1 и γ_2 — средние коэффициенты активности электролитов 1 и 2 в смесях любого состава при постоянной общей моляльности m; $\gamma_{(0)1}$ — коэффициент активности 1-го электролита при его нулевой концентрации в присутствии электролита 2 при данной моляльности m;

$\gamma_{(0)2}$ — коэффициент активности электролита 2 при его нулевой концентрации в присутствии электролита 1 при $m_1 = m$;

$\gamma_{1(0)}$ и $\gamma_{2(0)}$ — коэффициенты активности электролитов 1 и 2, соответственно, в их чистых растворах; α_{12} и α_{21} — величины постоянные при данном m.

* Обозначение S ввели Уоллес и Маккой [5].

Теория специфического взаимодействия вместе с этим приводит к выводу, что

$$\alpha_{12} = -\alpha_{21} \quad (4)$$

и

$$\lg \frac{\gamma_{1(0)}}{\gamma_{2(0)}} = B_{12} m, \quad (5)$$

где B_{12} — постоянная величина.

Последнее соотношение известно в литературе как правило Акерлёфа—Томаса [10].

Как показывают приведенные в табл. 3 и 4 результаты расчетов для водных концентрированных растворов ($m > 2$) * KJ—RbJ, указанные

Таблица 3

Данные, относящиеся к правилу Харнеда

x_{KJ}	$m = 2$		$m = 3$		$m = 4$	
	$\lg\gamma_{KJ}$	$\lg\gamma_{RbJ}$	$\lg\gamma_{KJ}$	$\lg\gamma_{RbJ}$	$\lg\gamma_{KJ}$	$\lg\gamma_{RbJ}$
0	—0,2211	—0,2733	—0,2240	—0,2857	—0,2277	—0,2924
0,1	—0,2190	—0,2716	—0,2197	—0,2823	—0,2218	—0,2874
0,2	—0,2168	—0,2684	—0,2175	—0,2790	—0,2168	—0,2832
0,3	—0,2140	—0,2668	—0,2132	—0,2749	—0,2118	—0,2790
0,4	—0,2118	—0,2644	—0,2097	—0,2725	—0,2069	—0,2741
0,5	—0,2090	—0,2628	—0,2062	—0,2692	—0,2013	—0,2692
0,6	—0,2062	—0,2588	—0,2013	—0,2652	—0,1959	—0,2636
0,7	—0,2034	—0,2565	—0,1972	—0,2620	—0,1904	—0,2588
0,8	—0,2013	—0,2541	—0,1938	—0,2573	—0,1844	—0,2534
0,9	—0,1986	—0,2518	—0,1898	—0,2526	—0,1785	—0,2472
1,0	—0,1959	—0,2487	—0,1858	—0,2480	—0,1720	—0,2418
α_{12}	0,0127		0,0127		0,0136	
$-\alpha_{21}$	0,0127		0,0128		0,0130	

Таблица 4

Данные, относящиеся к правилу Томаса—Акерлёфа

m	2	3	4	5	6	7
$\lg \frac{\gamma_{KJ}}{\gamma_{RbJ}}$	0,0774	0,0999	0,1204	0,1413	0,1629	0,1839

соотношения выполняются с хорошей точностью. Из зависимости $\lg(\gamma_{1(0)}/\gamma_{2(0)}) = f(m)$ находим $B_{12} = 0{,}0214$.

Выводы

1. Найдено, что в изопиестических условиях общая моляльность тройного раствора $KJ—RbJ—H_2O$ является линейной функцией от солевого состава x. Коэффициенты активности в растворах при $m > 2$ могут быть вычислены из соотношения (2).

---

* Для менее концентрированных растворов ($m < 2$) применение (2) ведет к заметным ошибкам.

2. Изопиестическим методом определены средние коэффициенты активности RbJ в водных растворах RbJ при 25°.

3. Показана приложимость к данным растворам (при $m > 2$) правил Харнеда и Акерлёфа—Томаса.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
4.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Mckay and J. K. Perring, Trans. Faraday Soc., **49**, 163, 1953.
2. Л. Л. Макаров, К. К. Евстропьев и Ю. Г. Власов, Ж. физ. химии, **32**, 1618, 1958.
3. R. H. Stokes, R. A. Robinson, Industr. Engng. Chem., **41**, 9, 2013, 1941.
4. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Trans. Faraday Soc., **45**, 612, 1949.
5. W. H. McCoy, W. E. Wallace, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1830, 1956.
6. А. П. Ратнер и Л. Л. Макаров, Ж. физ. химии, **34**, 2495, 1960.
7. Л. Л. Макаров и Г. С. Попов, Докл. АН СССР, **129**, 4, 854, 1959.
8. Г. С. Харнед и В. В. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов. Монография, ИИЛ, 1953.
9. E. A. Guggenheim, Philos. Mag., **19**, 588, 1935.
10. G. Akerlöf and H. C. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 593, 1934.

ACTIVITY COEFFICIENTS IN CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS OF KJ—RBJ AT 25°C

L. L. Makarov* and *D. Yu. Stupin* *(Leningrad)

Summary

It has been found that under isopiestic conditions the total modality of the ternary solution KJ—RbJ—H_2O is a linear function of the salt composition. The activity coefficients in the solutions at $m > 2$ may be calculated from the relation (2). The mean activity coefficients of RbJ in aqueous solution at 25° C. have been calculated. It has been shown that the rules of Harned and Akerlöf — Thomas may be applied to data on the solutions (at $m > 2$).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СУММАРНОЙ И ПАРЦИАЛЬНЫМИ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫМИ КРИВЫМИ ПРИ КАТОДНОМ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВА

А. Л. Ротинян

Б. П. Юрьев [1] для расчетов выходов по току при совместном разряде на катоде двух катионов исходит из допущения справедливости полулогарифмических уравнений как для парциальных поляризационных кривых, так и для суммарной катодной поляризационной кривой.

Между тем это положение в общем виде не может быть доказано. Действительно, если при одновременном выделении n сортов ионов на катоде для каждого из них действительно уравнение:

$$\begin{aligned} \varphi &= a_1 + \frac{\vartheta}{\alpha_1 z_1} \lg i, \\ \varphi &= a_2 + \frac{\vartheta}{\alpha_2 z_2} \lg i_2, \\ &\dots\dots\dots\dots, \\ \varphi &= a_n + \frac{\vartheta}{\alpha_n z_n} \lg i_n, \end{aligned} \tag{1}$$

то нельзя записать суммарное уравнение в виде:

$$\varphi = a + \frac{\vartheta}{\alpha z} \lg I, \tag{2}$$

где $I = i_1 + i_2 + \dots + i_n$.

В этих уравнениях φ — катодный потенциал; $\vartheta = 2{,}3\ RT/F$; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — константа Фарадея; z — валентности ионов; α — коэффициент, меньший единицы; i — парциальные плотности тока; I — суммарная плотность тока.

Тем не менее, несмотря на очевидную несовместимость уравнений (1) и (2), следует признать правоту Б. П. Юрьева, утверждающего, что на практике такие случаи встречаются.

Цель настоящей статьи показать, при каких условиях из системы уравнений (1) можно получить уравнение (2).

Просуммируем систему уравнений (1). Получим

$$n\varphi = a_1 + a_2 + \dots + a_n + \vartheta (\lg i_1^{1/\alpha_1 z_1} + \lg i_2^{1/\alpha_2 z_2} + \dots + \lg i_n^{1/\alpha_n z_n}). \tag{3}$$

Поскольку в общем виде

$$i = \gamma I, \tag{4}$$

где γ — выход по току в долях единицы, то уравнение (3) можно переписать так:

$$\varphi = \frac{\sum_1^n a_i}{n} + \frac{\vartheta}{n} \lg \gamma_1^{1/\alpha_1 z_1} \gamma_2^{1/\alpha_2 z_2} \dots \gamma_n^{1/\alpha_n z_n} + \frac{\vartheta}{n}\left(\frac{1}{\alpha_1 z_1} + \frac{1}{\alpha_2 z_2} + \dots + \frac{1}{\alpha_n z_n}\right) lg I. \tag{5}$$

Следовательно, суммарная поляризационная кривая в полулогарифмических координатах может превратиться в прямую линию, если выходы по току компонентов не зависят от общей плотности тока на катоде.

Если же $(\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n) = f(I)$, то прямолинейность полулогарифмики может получиться только при двух условиях, а именно, когда

$$\lg \gamma_1^{1/\alpha_1 z_1} \gamma_2^{1/\alpha_2 z_2} \ldots \gamma_n^{1/\alpha_n z_n} = \text{const} \tag{6}$$

или когда

$$\sum_1^n a_i \geqslant \vartheta \lg \gamma_1^{1/\alpha_1 z_1} \gamma_2^{1/\alpha_2 z_2} \ldots \gamma_n^{1/\alpha_n z_n}. \tag{7}$$

Нетрудно показать, что в некоторых случаях постоянство выражения (6) хорошо соблюдается в широком интервале изменений выходов по току.

Так, например, для бинарного сплава, если положить $z_1 = z_2 = 2$ и $\alpha_1 = \alpha_2 = 0{,}5$, то в зависимости от величин выходов по току выражение $\frac{\vartheta}{n} \lg \gamma_1 \gamma_2$ (при комнатной температуре) принимает следующие значения:

$\gamma_1 = 0{,}1$; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9

$\gamma_2 = 0{,}9$; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1

$-\left(\frac{\vartheta}{n} \lg \gamma_1 \gamma_2\right) = 0{,}031$; 0,024; 0,020; 0,019; 0,018; 0,019, 0,020; 0,024; 0,31

Как видно, постоянство члена $\frac{\vartheta}{n} \lg \gamma_1 \gamma_2$ достаточно хорошо соблюдается в пределах выходов по току каждого из компонентов от 0,2 до 0,8.

Выводы

1. Если парциальные поляризационные кривые охватываются полулогарифмическими уравнениями Тафеля, то суммарная поляризационная кривая может иметь полулогарифмический характер только при соблюдении условий, даваемых уравнениями (6) и (7).

2. Угловой коэффициент «в» суммарного полулогарифмического выражения является сложной величиной и может не совпадать с таковым для случая разряда одного сорта ионов.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила
6.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Юрьев, Чистые металлы и полупроводники, Тр. Первой межвузовской конференции по чистым металлам, металлическим соединениям и полупроводниковым материалам (Минцветметзолото, 15—18 октября 1957 г.), Металлургиздат, 1959, стр. 70.

RELATION BETWEEN THE OVER-ALL AND PARTIAL POLARIZATION CURVES IN THE CATHODIC FORMATION OF ALLOYS

A. L. Rotinyan (Leningrad)

Summary

While the partial polarization curves are covered by Tafel's semilogarithmic equations the over-all polarization curve may be of a semilogarithmic nature only on fulfillment of the conditions given in equations 6 or 7. The angular coefficient B of the over-all semilogarithmic expression is a complex quantity and may not coincide with that for the case of discharge of a single ionic species.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ

Д. А. Князев

Со времени опубликования Тейлором и Юри [1] первых работ по разделению изотопов методом ионообменной хроматографии на неорганических цеолитах прошло более 20 лет. За этот срок в печати появилось несколько работ, результаты которых заставляют более пессимистически, чем раньше, оценивать возможности этого метода. В частности, недавно Перре, Розан и Саито [2] нашли, что коэффициент разделения изотопов лития на цеолите равен 1,004, тогда как Тейлором и Юри приводится величина 1,022. Еще меньшими оказываются значения α при ионном обмене на органических ионитах. Например, в случае изотопов лития Глюкауф [3] обнаружил $\alpha = 1{,}0027$, а Мене с сотрудниками [4] $\alpha = 1{,}0019$. В случае разделения изотопов ^{22}Na—^{24}Na [5] значение α оказалось равным 1,000138. Столь низкие изотопные эффекты при ионном обмене в растворах сильных электролитов получили качественное объяснение [3] в очень малом различии термодинамических характеристик обмениваемых ионов в равновесных фазах: сорбенте и растворе. Задачей настоящей работы явилась количественная интерпретация подобного объяснения применительно к некоторым простейшим ионообменным системам.

Исследования последних лет привели к заключению, что органические ионообменные смолы представляют собой пространственно структурированные полиэлектролиты. Будучи четко выраженным твердым телом в макроскопическом масштабе, набухший в воде гель ионообменника является истинным раствором в молекулярном масштабе. Роль трехмерной структурной сетки сводится, во-первых, к поддержанию высокой концентрации ионов внутри ионита и, во-вторых, к созданию давления внутри зерна обменника. Это давление возникает за счет натяжения сетки, которое противодействует внедрению растворителя в смолу под действием осмотических сил. Повышение содержания сшивающего агента — дивинилбензола — приводит к росту концентрации ионов и давления внутри ионита.

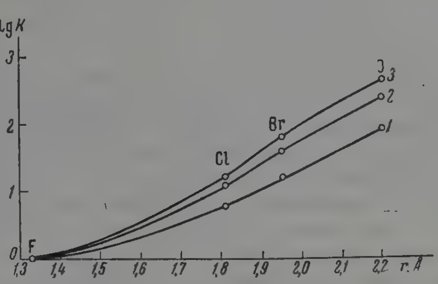
Согласно Грегору и Глюкауфу [6] коэффициент селективности ионообменной системы K по отношению к двум ионам A и B выражается следующим образом:

$$K = \frac{\pi}{RT}(\bar{V}_A - \bar{V}_B) - \ln(\gamma_B / \gamma_A)_R + \ln(\gamma_B / \gamma_A)_S, \quad (1)$$

где π — осмотическое давление в смоле; $(\bar{V}_A - \bar{V}_B)$ — разность молярных объемов набухания смолы в формах A и B; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; $(\gamma_B / \gamma_A)_R$ — отношение коэффициентов активности ионов в смоле; $(\gamma_B / \gamma_A)_S$ — отношение коэффициентов активности ионов во внешнем растворе.

Первый член правой части этого выражения учитывает энергию натяжения сетки, второй — различие энергетических характеристик обмениваемых ионов в смоле, третий — различие энергетических характеристик обмениваемых ионов во внешнем растворе.

Это уравнение дает возможность сравнить термодинамические свойства ионитов (первые два члена правой части) со свойствами водных растворов, находящихся под тем же давлением и при тех же концентрациях. Подобные расчеты были произведены [7], причем были получены весьма схожие результаты для обеих сравниваемых систем, несмотря на то, что авторы игнорировали влияние природы аниона.



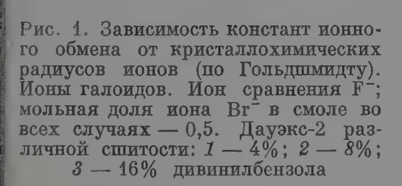


Рис. 1. Зависимость констант ионного обмена от кристаллохимических радиусов ионов (по Гольдшмидту). Ионы галоидов. Ион сравнения F^-; мольная доля иона Br^- в смоле во всех случаях — 0,5. Дауэкс-2 различной сшитости: *1* — 4%; *2* — 8%; *3* — 16% дивинилбензола

С этой же целью два последних члена уравнения (1) могут быть также найдены при помощи выражения Скетчарда для коэффициента активности электролита в растворе [8]. Это выражение, слишком сложное для того, чтобы его здесь приводить, интересно тем, что обнаруживает, при постоянстве прочих аргументов, монотонную зависимость коэффициентов активности от кристаллохимических радиусов ионов, принадлежащих к одной подгруппе таблицы Менделеева. Это следствие теории Скетчарда подтверждается недавней работой Отаки Хитоши [9], нашедшего подобную зависимость для галогенидов, нитратов и ацетатов щелочных и щелочноземельных элементов.

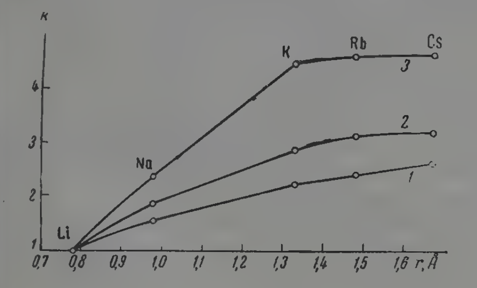


Рис. 2. Зависимость константионного обмена от кристаллохимических радиусов ионов (по Гольдшмидту). Ионы щелочных металлов. Ион сравнения — Li^+; Дауэкс - 50 различной сшитости: *1* — 4%; *2* — 8%; *3* — 16% дивинилбензола

Иониты являются смешанными растворами солей, участвующих в обмене ионов. Общая солевая концентрация в них определяется как природой ионов, так и их количественным соотношением. Допустим, что в пределах одной подгруппы таблицы Менделеева мы выбрали ион сравнения, с которым и производим обмен всех других ионов этой подгруппы. Тогда, при постоянстве мольной доли иона сравнения, внутренняя концентрация в фазе ионита данной сшитости окажется плавной функцией кристаллохимических радиусов ионов, что легко показать на материалах, полученных Майерсом и Бойдом [10]. Учитывая зависимость Скетчарда, а также принимая во внимание, что член $\frac{\pi}{RT}(\overline{V}_A - \overline{V}_B)$, составляющий не более 5—15% от $\ln K$, также может быть представлен в виде плавной функции кристаллохимических радиусов (например, если обратиться к данным [11]), можно заключить, что при постоянной мольной доле иона сравнения в ионите коэффициент селективности смолы определенной сшитости должен быть монотонной функцией этих радиусов.

В справедливости этого вывода легко убедиться, обрабатывая графически данные работы [12] по обмену галоидных ионов на аноните Дауэкс-2 (рис. 1). В случае сульфокатионитов, имеющих более слабо выраженную зависимость K от мольной доли иона сравнения, имеет смысл сравнивать средние величины констант селективности. На рис. 2 дана зависимость средних коэффициентов селективности щелочных ионов от их кристаллохимических радиусов для смолы Дауэкс-50 (использованы данные Боннера [13]). Такие же семейства кривых можно получить, обрабатывая материалы работы [13] по обмену щелочноземельных ионов и данные [14] по обмену щелочных ионов для этой же смолы. Необходимо отметить, что коэффициенты селективности для всех упомянутых работ характеризуют только иониты, так как эксперименты выполены с использованием разбавленных внешних растворов: $\ln(\gamma_B/\gamma_A\ _S\approx 0$.

Как известно, кристаллохимическим радиусам ионов нельзя приписать строго определенных значений из-за зависимости протяженности внешних электронных оболочек иона от мощности силового поля противоиона. Можно, однако, считать, что при изотопном замещении всегда имеется некоторое постоянное относительное изменение кристаллохимического радиуса: радиус легкого изотопа всегда больше радиуса тяжелого в $(1+\Delta)$ раз.

Зная различие радиусов изотопных ионов, при помощи кривых, подобных изображенным на рис. 1 и 2, можно определить коэффициенты разделения этих изотопных ионов при ионном обмене. Полученные при этом коэффициенты разделения, по уже упомянутой причине, будут характеризовать только иониты.

Обозначим коэффициент селективности ионита для легкого и тяжелого изотопов по отношению к иону сравнения следующим образом:

$$K_{л}=\frac{x_{л}}{M}\frac{M^{+}}{x_{л}^{+}};\quad K_{т}=\frac{x_{т}}{M}\frac{M^{+}}{x_{т}^{+}},$$

где $x_{л}$ и $x_{т}$ — мольные доли легкого и тяжелого изотопа в фазе смолы, M — мольная доля иона сравнения в фазе смолы $x_{л}^{+}$, $x_{т}^{+}$ и M^{+} — соответствующие величины в фазе внешнего раствора.

Тогда коэффициент разделения изотопов выражается так:

$$\alpha=\frac{K_{л}}{K_{т}}=\frac{x_{л}}{x_{т}}\frac{x_{т}^{+}}{x_{л}^{+}}.$$

Так как коэффициент селективности ионита в отношении ионов одной гомологической группы является монотонной функцией кристаллохимического радиуса r:

$$K=K(r),$$

то очевидно, что при изменении радиуса на Δr коэффициент селективности изменится на

$$\Delta K_r=K'(r)\,\Delta r.$$

Тогда отношение коэффициента селективности иона, обладающего большим радиусом $K_{л}$, к коэффициенту иона, обладающего меньшим радиусом $K_{т}$, выражается

$$\alpha=\frac{K_r+\Delta K_r}{K_r}=\frac{K_r+K'(r)\,\Delta r}{K_r}=1+\frac{1}{K_r}\left(\frac{\partial K}{\partial r}\right)_r\Delta r.$$

Вводя обозначение $\varepsilon=\alpha-1$, имеем

$$\varepsilon=\frac{1}{K_r}\left(\frac{\partial K}{\partial r}\right)_r\Delta r. \qquad (2)$$

Разности величин кристаллографических радиусов изотопных ионов можно рассчитать, предполагая, что замещение тяжелого изотопа на легкий приводит к такому расширению кристаллической решетки соли, которое эквивалентно расширению, вызванному повышением температуры кристалла на ΔT. Зная ΔT и коэффициент температурного расширения соответствующего монокристалла B, легко найти Δr

$$\Delta r = (r_K + r_A) B \Delta T, \qquad (3)$$

где r_K и r_A — кристаллографические радиусы катиона и аниона, составляющих соль KA.

Используя модель кристаллического тела, предложенную Эйнштейном, Ковингтон и Монтгомери [15] получили следующую связь между относительным изменением характеристической частоты колебаний решетки и относительным изменением температуры при изотопном замещении:

$$\frac{\Delta T}{T} = \left[\frac{(e^{\varkappa}+1)(e^{\varkappa}-1)}{2\varkappa e^{\varkappa}} - 1\right]\frac{\Delta\omega_0}{\omega_\theta}, \qquad (4)$$

где

$$\frac{\Delta\omega_0}{\omega} = (\sqrt{1/M_1} - \sqrt{1/M_2}) / \sqrt{1/M_1}, \ \varkappa = \theta/T,$$

M — приведенная масса соответствующего гармонического осциллятора, θ — характеристическая температура Эйнштейна, T — абсолютная температура.

Точность, с которой можно определить величины Δr по формулам (3) и (4), можно иллюстрировать следующими примерами: для металлического ^6Li постоянная решетки оказывается больше на $15 \cdot 10^{-4}$ Å, чем для ^7Li, а расчет приводит к величине $12 \cdot 10^{-4}$ Å; экспериментально найденная разница в межъядерных расстояниях для ^6LiF и ^7LiF оказывается равной $4 \cdot 10^{-4}$ Å, тогда как по формуле Ковингтона и Монтгомери найдено $5 \cdot 10^{-4}$ Å.

При помощи формул (3) и (4) были определены Δr изотопов щелочных, щелочноземельных металлов и галоидных ионов. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изотопы	Δr, Å	Изотопы	Δr, Å	Изотопы	Δr, Å
$^6Li - ^7Li$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$^{133}Cs - ^{135}Cs$	$0{,}9 \cdot 10^{-6}$	$^{17}F - ^{19}F$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
$^{22}Na - ^{24}Na$	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	$^{24}Mg - ^{26}Mg$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	$^{35}Cl - ^{37}Cl$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$
$^{39}K - ^{41}K$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$^{40}Ca - ^{42}Ca$	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$	$^{79}Br - ^{81}Br$	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$
$^{85}Rb - ^{87}Rb$	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$	$^{86}Sr - ^{88}Sr$	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$	$^{127}J - ^{129}J$	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$

Определив по данным Райхенберга, Боннера и Сольдано (графическим путем) величины $\frac{1}{k_r}\left(\frac{dk}{dr}\right)_r$ и используя приведенные величины Δr, мы нашли значения ε при ионном обмене на смолах Дауэкс-50 и Дауэкс-2 для тех же групп ионов, причем в случае изотопов лития предпочтение было оказано экспериментально найденному значению $\Delta r = 4 \cdot 10^{-4}$ Å. Результаты сведены в табл. 2—4.

Сравним найденные величины ε с экспериментальными. Единственной работой *, в которой величина α была найдена для образца смолы с

* Усредненные значения ε, полученные из недавно опубликованных данных Ли и Бигана [16] для смолы Дауэкс-50 с 4, 8, 16 и 24% дивинилбензола оказываются соответственно равными: $10 \cdot 10^{-4}$, $17 \cdot 10^{-4}$, $30 \cdot 10^{-4}$, $38 \cdot 10^{-4}$. Сравнивая эти величины с приведенными в табл. 2 и 3, нетрудно убедиться в их весьма хорошем совпадении.

Таблица 2

Величины ε для Дауэкс-50 различной сшитости, рассчитанные по данным Райхенберга, $t = 18°$

Изотопы	5,5%	10%	15%	25% дивинилбензола
^{6}Li — ^{7}Li	$12 \cdot 10^{-4}$	$22,8 \cdot 10^{-4}$	$27,4 \cdot 10^{-4}$	$34,0 \cdot 10^{-4}$
^{22}Na — ^{24}Na	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$12,2 \cdot 10^{-5}$	$14,0 \cdot 10^{-5}$	$17,2 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3

Величины ε для Дауэкс-50 различной сшитости, рассчитанные по данным Боннера, $t = 25°$

Изотопы	4%	8%	16% дивинилбензола
^{6}Li — ^{7}Li	$11,6 \cdot 10^{-4}$	$17,5 \cdot 10^{-4}$	$27,5 \cdot 10^{-4}$
^{22}Na — ^{24}Na	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$10,1 \cdot 10^{-5}$	$13,1 \cdot 10^{-5}$
^{39}K — ^{41}K	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
^{85}Rb — ^{87}Rb	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$
^{133}Cs — ^{135}Cs	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-7}$
^{24}Mg — ^{26}Mg	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$13,0 \cdot 10^{-4}$
^{40}Ca — ^{42}Ca	$12,1 \cdot 10^{-5}$	$17,0 \cdot 10^{-5}$	$23,2 \cdot 10^{-5}$
^{86}Sr — ^{88}Sr	$12,0 \cdot 10^{-6}$	$15,0 \cdot 10^{-6}$	$22,2 \cdot 10^{-6}$

Таблица 4

Величины ε для Дауэкс-2 различной сшитости, рассчитанные по данным Сольдано и Бойда. Мольная доля иона Br — 0,5; $t = 18°$

Изотопы	4%	8%	16% дивинилбензола
^{17}F — ^{19}F	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$11,0 \cdot 10^{-4}$	$12,1 \cdot 10^{-4}$
^{35}Cl — ^{37}Cl	$13,6 \cdot 10^{-5}$	$15,6 \cdot 10^{-5}$	$17,0 \cdot 10^{-5}$
^{79}Br — ^{81}Br	$27,0 \cdot 10^{-6}$	$31,0 \cdot 10^{-6}$	$33,6 \cdot 10^{-6}$
^{127}J — ^{129}J	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$

известным содержанием дивинилбензола (Дауэкс-50 с 12% дивинилбензола), является работа Мене с соавторами [4]. Ими был найден коэффициент разделения изотопов лития, равный $1,0019 \pm 0,0002$, а усреднением величин ε для Дауэкс-50 с 8 и 16% дивинилбензола (табл. 3) получается значение $\alpha = 1,0022$. Усреднение ε, полученных по данным Райхенберга для этой же смолы с 10 и 15% дивинилбензола, дает $\alpha = 1,0025$. Учитывая, что данные Боннера относятся к стандартным ионитам, а данные Райхенберга к образцам с номинальным содержанием дивинилбензола, следует отдать предпочтение первой величине. Следует также отметить, что полученная Глюкауфом для смолы Цеокарб $\alpha = 1,0027$, весьма близка к найденным расчетным путем.

Для смолы Дауэкс-50 по данным Бетса Глюкауфом [17] была рассчитана величина для изотопов Na. Она оказалась равной $1,38 \cdot 10^{-5}$. К сожалению, в работе Бетса не указывается сшитость применявшейся смолы. Если катионит был промышленного образца, что наиболее вероятно, он имел от 8 до 16% дивинилбензола и полученная Глюкауфом [17] величина также весьма близка к найденным нами.

Как видно из таблиц, во всех случаях легкий изотоп должен концентрироваться в смоле. Кроме уже разобранных случаев лития и натрия экспериментальным подтверждением этой закономерности является обогащение анионита Амберлит легким изотопом хлора, обнаруженное в ра-

боте [18]. Обогащение ионита тяжелыми изотопами калия и азота, полученное Тейлором и Юри, не может служить отрицательным аргументом, так как эта работа выполнена на неорганических обменниках. То же относится к концентрированию в смоле тяжелых изотопов кальция и азота [19, 20]. В этих двух случаях во внешнем водном растворе присутствовали комплексы соответствующих ионов, чем и обусловлены большие разделения и обратный знак ε. Случай с азотом легко поддается количественному рассмотрению: как известно, при равновесии между газообразными аммиаком, с одной стороны, и растворами солей аммония и NH_4OH, с другой, коэффициенты разделения изотопов азота ^{14}N и ^{15}N равны соответственно 1,034 и 1,006. Отсюда коэффициент разделения изотопов азота при равновесии между NH_4OH- и NH_4^+-ионом в растворе должен быть равным 1,028, что весьма близко к найденному [20] значению 1,0257. Делением последней величины на предыдущую можно получить α при ионном обмене:

$$^{15}NH_4R + {}^{14}NH_4^+ \rightleftarrows {}^{14}NH_4R + {}^{15}NH_4^+ .$$

При этом оказывается, что этот процесс приводит к концентрированию легкого изотопа в смоле, а $\alpha = 1{,}002$.

При рассмотрении табл. 2—4 становится ясно, что коэффициенты разделения изотопов значительно возрастают при увеличении сшитости смолы и резко падают с увеличением массы разделяемого элемента. Оба вывода не являются неожиданными — их легко предугадать из общих закономерностей ионного обмена и разделения изотопов. Если откладывать величину ε изотопов лития против % дивинилбензола, то данные табл. 2 и 3 хорошо укладываются на одну кривую. То же имеет место в случае ε изотопов натрия.

Более интересный вывод можно сделать, сопоставляя ε изотопов щелочных и щелочноземельных элементов для смол определенной сшитости (табл. 3). Оказывается, что щелочноземельные элементы обладают значительно бо́льшими ε, чем щелочные элементы приблизительно той же массы. Например, величина ε для изотопов магния на порядок выше величины ε изотопов натрия, обладающих примерно той же относительной разностью масс $\Delta M/M$. Этот результат можно объяснить тем, что концентрированным растворам поливалентных ионов, в отличие от одновалентных, свойствен процесс образования ионных пар, приводящий к более существенному различию энергетических характеристик ионов в фазе смолы и во внешнем растворе. Учитывая, что константа стойкости ионных пар тем больше, чем больше заряд иона и меньше его радиус, можно предположить, что коэффициент разделения изотопов бериллия будет величиной, близкой к 1,01; величина же коэффициента разделения изотопов трехвалентного бора должна быть еще больше.

Рассмотрим фазу внешнего раствора. К ней можно применить все приведенные выше рассуждения с той лишь разницей, что здесь отсутствует регулирующая внутреннюю концентрацию ионита структурная сетка (% дивинилбензола) и вызываемое ее натяжением давление. Коэффициенты активности растворенных электролитов, образованных общим анионом и катионами одной подгруппы периодической таблицы, оказываются функцией концентрации и кристаллохимических радиусов катионов. Возможен расчет ε′, совершенно аналогичный произведенному для ионитов. Единственное различие заключается в том, что вместо сшитости нужно фиксировать непосредственно концентрацию электролита. Результаты таких расчетов ε′ изотопов лития, произведенных для растворов хлорида, бромида, йодида и ацетата лития, сведены в табл. 5.

Отрицательный знак перед величинами ε′ означает, что концентрированные растворы соответствующих солей лития, находящиеся в равновесии с бесконечно разбавленными растворами тех же солей, будут обогащены легким изотопом лития. Общий коэффициент разделения ионооб-

менной системы можно представить так: $\alpha = (1 + \varepsilon)(1 + \varepsilon')$. Величины ε' изотопов лития для растворов галогенидов и концентрированная зависимость ε' заставляют сделать вывод о возможности инверсии α в ионообменных системах, включающих сульфокатиониты и растворы галогенидов лития. Высокая концентрация ацетата лития во внешнем растворе

Таблица 5

Величина ε' изотопов лития для растворов различных солей лития

c, моль/л	0,5	1,5	2,5	3,5
Cl^-	$-5\cdot10^{-4}$	$-17\cdot10^{-4}$	$-23\cdot10^{-4}$	$-30\cdot10^{-4}$
Br^-	$-5\cdot10^{-4}$	$-18\cdot10^{-4}$	$-29\cdot10^{-4}$	$-36\cdot10^{-4}$
J^-	$-9\cdot10^{-4}$	$-19\cdot10^{-4}$	$-40\cdot10^{-4}$	$-62\cdot10^{-4}$
$CHCOO^-$	$+4\cdot10^{-4}$	$+8\cdot10^{-4}$	$+11\cdot10^{-4}$	$+15\cdot10^{-4}$

существенно увеличивает общий коэффициент разделения системы. В целом зависимость общего коэффициента разделения от природы и концентрации электролита во внешнем растворе весьма значительна.

В заключение автор считает своей приятной обязанностью выразить глубокую благодарность проф. Г. К.Борескову и доц. Н. Е. Хомутову за помощь, оказанную при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Разработан метод расчета коэффициентов разделения изотопов при ионном обмене в растворах сильных электролитов. Рассчитанные значения α очень близки к экспериментально найденным.
2. Показано, что ионообменные системы, включающие органические иониты и растворы сильных электролитов, обладают весьма малыми изотопными эффектами.
3. Расчетом показано, что коэффициенты разделения изотопов существенно зависят от сшитости ионита, а также от природы и концентрации электролита во внешнем растворе.
4. Показано, что ионообменное разделение изотопов должно быть наиболее эффективным в случае поливалентных ионов малой массы.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
6.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. T. J. Taylor, H. C. Urey, J. Chem. Phys., 6, 429, 1938.
2. L. Perret, L. Rozand, E. Saito, Deuxième Conference Internationale des Nations Unies surl' Utilisation de l'Energie Atomique, A/CONF 15/P/1267.
3. E. Glueckauf, B. Kitt, Proc. International Symposium on Isotope Separation, Amsterdam, 1958, стр. 210.
4. F. Menes, E. Saito, E. Roth., Proc. International Symposium on Isotope Separation, Amsterdam, 1958, стр. 227.
5. E. Gluckauf, Trans. Faraday Soc., 54, 1203, 1958.
6. Н. Н. Маторина, А. Н. Попов, Ж. физ. химии, 33, 2557, 1958.
7. E. H. Cruickschank, P. Meares, Trans. Faraday Soc., 53, 1299, 1957.
8. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физ. химия р-ров электролитов, ИИЛ, 1952.
9. Ohtaki Hitoshi. Naturwissenschaften, 44, 417, 1957.
10. G. E. Myers, G. E. Boyd, J. Phys. Chem., 60, 521, 1956.
11. H. Gregor, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 83, 1953.
12. B. Soldano, D. Chesnut, J. Amer. Chem. Soc., 20, 1334, 1955.
13. O. D. Bonner, L. Smith, J. Phys. Chem., 61, 631, 1952.
14. C. A. Reichenberg, J. Chem. Soc., 2741, 1955.
15. E. J. Covington, D. J. Montgomery, J. Chem. Phys., 27, 1030, 1957.

16. Lee, Begun, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2332, 1959.
17. E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc., 54, 1203, 1958.
18. T. Langvad, Acta chim. scand., 8, 526, 1954.
19. Linder, Z. Naturforsch. a, 9, 798, 1954.
20. F. H. Spedding, J. E. Powell, H. J. Svec, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6125, 1955.

CALCULATION OF ISOTOPE SEPARATION FACTORS IN ION EXCHANGE

***D. A. Knyazev** (Moscow)*

Summary

A method has been developed for calculating the isotope separation factors on ion exchange in strong electrolyte solutions. The calculated values of α were very close to those found experimentally. It has been shown that ion exchange systems, including organic exchangers and strong electrolyte solutions, possess very low isotopic effects. Calculation has shown that the separation factor significantly depends upon the degree of cross-linkage of the exchanger and upon the nature and concentration of the electrolyte in the external solution. The separation of isotopes by ion exchange has been shown to be the most efficient in the case of polyvalent ions of small mass.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ОБ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСЕ КИСЛОРОДА В ЖИДКОМ НАТРИИ

Б. А. Невзоров

Изучение некоторых процессов в жидком натрии при высоких температурах показало, что их скорости существенно зависят от содержания кислорода.

После изучения интегральной эффективности влияния кислорода представляло интерес исследовать вопрос о формах его существования в жидком натрии. Известно, что в жидком натрии кислород находится в виде химического соединения Na_2O, растворимость которого в зависимости от температуры приводится в [1].

На основе анализа физико-химических особенностей изучаемых процессов было выдвинуто предположение, что в жидком натрии, наряду с молекулами Na_2O, может находиться также кислород в виде отрицательно заряженных ионов. Это предположение является новым, и поэтому настоящая работа посвящена его экспериментальной проверке.

Экспериментальная часть

Методика. Исследование проводилось методом поляризации постоянным током, использованным ранее в работах [2—9].

Для проведения эксперимента были изготовлены из стекла «пирекс» U-образные сосуды с двумя полыми шариками на концах, диаметром 14 *мм*, в которые впаивались электроды из зачищенной молибденовой проволоки. С основным объемом натрия шарики соединялись трубками с внутренним диаметром 2,0 *мм*.

В вакуумных условиях сосуды заполнялись натрием, фильтрованным при 110—115° через стеклянный капилляр диаметром 1,0 *мм*, который затем отпаивался. В результате такого заполнения содержание кислорода в натрии составляло от 3,0 до $7 \cdot 10^{-2}$ вес.%, и вес натрия в каждом сосуде равнялся 17 *г* (заполнение велось из мерных ампул). Заполненные и запаянные сосуды выдерживались в печи при 300 ± 5° с одновременным пропусканием постоянного тока силой 2А от селенового выпрямителя.

Опыты проводились от 1 до 6 час. Согласно [1] при 300° натрий не взаимодействует со стеклом «пирекс».

После выдержки натрий (1,7 *г*), заключенный в шариках с электродами, подвергался химическому анализу ртутным методом на содержание кислорода [1]. Относительная ошибка ртутного метода анализа натрия на содержание кислорода составляет 30%.

№ опыта	Время, часы	Сила тока, А	Содержание кислорода до опытов, вес. $\% \cdot 10^{-2}$	Результаты анализа на кислород после опытов вес. $\% \cdot 10^{-2}$		Абсолютная разность кислорода между анодом и катодом после опытов:		Абсолютная разность, отнесенная на 1 А/час, вес. $\% \cdot 10^{-3}$	Перенос кислорода от катода, вес. $\% \cdot 10^{-3}$	Перенос кислорода от катода на 1А/час, вес. $\% \cdot 10^{-3}$	Числа переноса кислорода $m \cdot 10^{-3}$ на однозарядный ион
				анод	катод	вес. $\% \cdot 10^{-2}$	число раз				
1	1	2	2,40	3,20	1,60	1,60	2,0	8,0	8,0	4,0	6,7
2	2	2	4,70	6,30	3,10	3,20	2,0	8,0	16,0	4,0	6,7
3	2	2	3,85	6,10	1,60	4,50	3,8	11,0	22,5	5,5	9,4
4	6	2	5,65	10,50	0,86	9,34	12,0	7,8	47,9	4,0	6,7
5	2	6	6,40	9,30	3,50	5,80	2,70	4,8	29,0	2,4	4,1
6	3	2	3,75	6,50	1,00	5,50	6,5	9,0	27,5	4,5	12,0
7	4	2	4,35	7,60	1,10	6,50	7,0	6,5	36,5	4,5	5,4
8	5	2	7,00	9,80	4,20	5,60	2,30	7,0	28,0	2,8	6,0

Результаты опытов приводятся в таблице.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные показывают (таблица), что в жидком натрии, содержащем кислород в количестве $2{,}4—7{,}0 \cdot 10^{-2}$ вес. %, при 300° происходит перенос кислорода при пропускании постоянного тока. Во всех опытах наблюдается закономерность накопления кислорода в анодных объемах натрия и также практическое постоянство разности концентраций кислорода между анодом и катодом, отнесенной к 1 А/час.

В настоящее время еще неясно, по какой причине и по какому механизму идет этот процесс, и поэтому далее приводятся только некоторые вероятные предположения.

Известно [11, 12], что молекула окиси натрия является сильно полярной молекулой; она обладает высокой стойкостью и имеет большую теплоту образования из элементов, равную 99 450 *кал/г-экв*. По литературным данным [12] окись натрия плавится при 920° и заметно начинает разлагаться на элементы в вакууме при температуре выше 1300°. При обсуждении этой работы высказывались различные предположения о природе поляризуемого и переносимого кислорода. В частности, предполагалось, что поляризация и перенос могут происходить за счет диссоциации окиси натрия и образования двухзарядного иона O^{2-}, а также комплексных однозарядных ионов вида $(ONa)^-$ или $(Na_2O)^-$.

При расчете числа переноса кислорода это обстоятельство учитывалось, и поэтому в среднем для двухзарядного иона $n = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$, а для однозарядного $n = 7 \cdot 10^{-3}$ [10].

По нашему мнению, наиболее вероятно, что переносился на анод двухзарядный ион O^{2-}. Это мнение до некоторой степени подкрепляется следующим расчетом.

1. Вес натрия в стеклянных сосудах был равен 17 *г*. Подсчитаем весовой перенос кислорода g от катода на 1 А/час из расчета среднего переноса, равного $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ вес. %:

$$g = \frac{17\,000 \cdot 4{,}5 \cdot 10^{-3}}{100} = 0{,}765 \text{ мг}.$$

2. 0,765 *мг* кислорода переносилось при пропускании тока в количестве 3600 кулонов (1 А/час). Если учесть среднюю величину числа переноса n, равную для двухзарядного иона $3{,}5 \cdot 10^{-3}$, то просто подсчитать количество электричества K, которое участвовало непосредственно в переносе 0,765 *мг* кислорода:

$$K = \frac{3600 \cdot 3{,}5 \cdot 10^{-3}}{100} = 12{,}6 \text{ кулона}.$$

3. Подсчитаем теоретическое количество кислорода g', которое может быть перенесено током 12,6 кулона:

$$g' = \frac{12{,}6 \cdot 800}{96\,500}\, 1{,}04 \text{ мг}.$$

Таким образом, расчет показывает, что экспериментальная величина перенесенного кислорода (0,765 *мг*) ближе к теоретической (1,04 *мг*) только в случае, если принимается число переноса, подсчитанное для двухзарядного иона кислорода.

Видимо, при разряде ионов кислорода на аноде идут вторичные процессы, которые и приводят к появлению разницы между экспериментальным и теоретическим количеством перенесенного кислорода.

Диссоциация молекул Na_2O на ионы при 300° могла происходить только за счет протекания каких-то процессов взаимодействия со средой — жидким натрием.

По современным представлениям жидкие металлы состоят из находящихся в равновесии нейтральных атомов, положительно заряженных ионов и «свободных» электронов. Следовательно, в жидком металле уже имеются заряженные частицы, которые могут принять участие в диссоциации молекул окиси натрия по электролитическому принципу.

Возможно, что в этом процессе участвуют нейтральные атомы натрия, у которых при ориентации на полярных концах молекул окиси натрия могут возникать диполи за счет деформации внешней электронной оболочки.

Во всяком случае для диссоциации на ионы в среде жидкого натрия необходимо, чтобы молекулы окиси натрия поляризовали заряженные частицы, которые могли бы ослабить силы притяжения между ионами и совместно с энергией теплового движения окончательно отделить ионы друг от друга.

Кроме того, очевидно, что в жидком натрии ион кислорода должен быть как-то защищен от мгновенного разряда и моляризации. Иначе он не мог бы и существовать какое-то конечное время.

Закономерно предположить, что роль такой защиты может выполнить оболочка сольватного типа из поляризованных атомов натрия. Исходя из этих представлений, ион кислорода можем представлять как сольватированный комплекс вида: $[- Na^{+}]_m O^{2-}$.

Весьма вероятно, что по отношению к растворенным полярным молекулам неметаллических примесей другие жидкие металлы ведут себя так же, как натрий, т. е. способствуют их частичной диссоциации на ионы.

Работы по выяснению этого явления продолжаются. К настоящему времени уже получены результаты по переносу серы, помещенной в натрий при 300°. За время 1 час при силе тока 2 А практически вся сера переводится в анодную половину сосуда.

В заключение пользуюсь случаем принести благодарность проф. В. С. Ляшенко, канд. физ.-мат. наук В. М. Аграновичу и инж. Ю. П. Пенькову за ценные замечания и внимание к работе, а также мл. научн. сотр. Н. Г. Беломытцевой и инж. Г. Д. Павловой за оказанную помощь в проведении экспериментов.

Выводы

1. Экспериментально показано, что в жидком натрии при 300° имеет место электроперенос кислорода к аноду при пропускании постоянного тока. Показано постоянство переноса на 1 А/час.

2. На основании экспериментальных данных подсчитано число переноса для кислорода и сделан вывод, допускающий частичную диссоциацию окиси натрия с образованием отрицательных двухзарядных ионов кислорода.

3. Высказано предположение, что по отношению к растворенным полярным молекулам неметаллических примесей жидкие металлы проявляют физико-химические свойства, в какой-то мере аналогичные свойствам электролитов.

Поступила
6.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкометаллические теплоносители, ИИЛ, Москва, 1958.
2. В. К. Явойский, Г. Н. Баталин, Сталь, 14, 491, 1954.
3. В. И. Просвирин, Вестн. металлопром-сти, № 12, 1937.
4. W. Seit u. K. O. Kubaschewski, Z. Electrochem., 41, 551, 1935.
5. Т. А. Лебедев, В. М. Гутерман, Тр. ЦНИИТМАШ, кн. 11, 1948.
6. К. П. Ромадин, Тр. Академии им. Жуковского, вып. 177, 1947.
7. М. А. Рабкин, Ж. прикл. химии, 30, 791, 1957.
8. С. Е. Бреслер, Г. Е. Пикус, Ж. техн. физики, 26, 109, 1956.
9. С. Е. Бреслер, Г. Е. Пикус, Ж. техн. физики, 28, 2282, 1958.
10. С. И. Дракин, Ж. физ. химии, 27, 1586, 1953.
11. Н. М. Чуйко, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 11, 1958.
12. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, Москва, 1954.

POLARIZATION AND TRANSPORT OF OXYGEN IN LIQUID SODIUM

B. A. Nevzorov (Moscow)

S u m m a r y

Polarization and anodic transport of oxygen has been revealed on passing a 2A direst current through liquid sodium at 300° C from 1 to 6 hours. It has been shown that in different runs the amount of transported sodium for 1A/hr is practically constant. The mean transport number of oxygen for uni- and divalent ions has been calculated. It has deen proposed that the divalent oxygen ion in the form of a solvated complex is the one to polarize and to be transported. The assumption has also been made that all liquid metals facilitate the dissociation of polar molecules of dissolved non-metallic impurities.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 3

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОЗОНА

II. СИНТЕЗ ОЗОНА ИЗ СМЕСЕЙ КИСЛОРОДА С АРГОНОМ

Ю. В. Филиппов и В. П. Вендилло

Для выяснения кинетики и механизма электросинтеза озона большое значение может иметь изучение образования озона из смесей кислорода с различными газами. Из этих газов в первую очередь следовало остановиться на инертных газах, так как в этом случае не могут образовываться какие-либо побочные продукты, и химические процессы в разряде наиболее просты.

С другой стороны, известно, что добавки инертных газов играют заметную роль в процессах прохождения электрического тока через газы, как правило, снижая потенциал возникновения разряда. Таким образом добавки инертных газов к кислороду позволяют изменить электрические свойства смесей газов без существенного изменения их химических свойств.

Нами было проведено изучение кинетики синтеза озона из смесей кислорода с аргоном в широком интервале изменения состава смеси.

Экспериментальная часть

Установка, на которой проводились опыты, описана ранее [1]. Смесь газов перед поступлением в озонатор очищалась твердым KOH, затем производилось окисление водорода и органических примесей на окиси меди в каталитической печи при 300°. Осушка смеси происходила на очищенном силикагеле, охлаждаемом смесью твердой углекислоты со спиртом.

Синтез озона проводился в стеклянном озонаторе с разрядным промежутком в 2,3 *мм*, длиной разрядной зоны 250 *мм*. Озонатор питался переменным током с частотой 1250 *пер/сек*. Напряжение на озонаторе поддерживалось постоянным и было равно 8 *k*V. Вода, охлаждающая электроды, термостатировалась при 23°.

Скорость протока газа через озонатор варьировалась в пределах 10—200 *л/час*. Давление смеси газов в реакторе равнялось 780 *мм* рт. ст.

Анализ газов на содержание озона производился обычным йодометрическим методом.

Смеси газов готовились в газовых баллонах из технического кислорода и аргона. Выдержанная в течение 4—5 суток после приготовления смесь анализировалась на содержание кислорода в аппарате ВТИ путем поглощения кислорода щелочным раствором пирогаллола. В опытах по синтезу озона были использованы смеси, содержавшие 4; 9,5; 19; 30; 37; 48; 62; 70; 80 и 90 объемн. % аргона.

Результаты опытов приведены на рис. 1 в виде кинетических кривых зависимости концентрации озона (в объемн. %) от U/v (отношение мощности разряда к объемной скорости потока).

Увеличение содержания аргона в смеси приводит к снижению концентрации получающегося озона при всех значениях U/v.

На рис. 2 показана зависимость равновесной концентрации озона от состава смеси. Как видно из графика, равновесная концентрация озона линейно возрастает с увеличением содержания кислорода. Этот факт указывает, что обычная термодинамическая константа равновесия, соответствующая стехиометрии реакции образования озона из кислорода, в этом случае не остается постоянной, а зависит от состава смеси, что подтверждает нетермический характер активации химических реакций в электрических разрядах.

Линейной зависимости равновесной концентрации озона от содержания кислорода могли бы отвечать кинетические уравнения с равными порядками реакций образования и разложения озона. Поскольку ранее отмечалось [2, 3], что первый порядок реакции разложения озона лучше отвечает экспериментальным данным по электросинтезу озона, то следует отдать предпочтение уравнению, соответствующему первому порядку как реакции образования, так и реакции разложения озона.

Таким уравнением может быть одна из форм уравнения С. С. Васильева, Н. И. Кобозева, Е. Н. Еремина [2], которое для данного случая можно записать в виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 (a - x) - k_1 x, \qquad (1)$$

где x — концентрация озона; a — начальное содержание кислорода в смеси; k_0 — константа образования озона; k_1 — константа разложения озона.

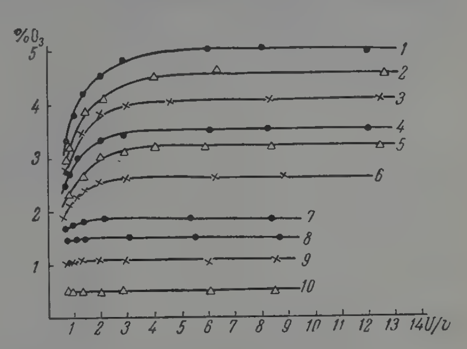


Рис. 1. Кинетические кривые синтеза озона из смесей кислорода с аргоном: *1* — 4; *2* — 9,5; *3* — 19; *4* — 30; *5* — 37; *6* — 48; *7* — 62; *8* — 70; *9* — 80 и *10* — 90% Ar

Из уравнения (1) для зависимости равновесной концентрации озона от состава смеси получим

$$x_p = \frac{a k_0}{k_0 + k_1}, \qquad (2)$$

где x_p — равновесная концентрация озона.

Из наклона прямой рис. 2 можно определить отношение $k_0/k_0 + k_1$. Оно оказалось равным 0,0506.

Это же соотношение можно получить также из расчета кинетических констант согласно уравнению (1) по экспериментальным данным для каждого состава смеси. Если ввести в кинетическое уравнение фактор U/v [2, 4], то для расчета констант получим соотношения:

$$k_1 = \frac{v}{U} \ln \frac{x_p}{x_p - x}, \qquad (3)$$

$$k_0 = \frac{x_p k_1}{a - x}. \qquad (4)$$

a, %	k_1, л/вт-ч	k_0, л/вт-ч	$\frac{k_0}{k_0 + k_1}$	k_1^i	k_0^i
96	1,16	0,064	0,052	1,11	0,056
90,5	1,09	0,059	0,051	0,98	0,053
81	1,32	0,075	0,054	1,07	0,061
70	1,83	0,096	0,050	1,28	0,067
60	1,88	0,096	0,048	1,26	0,064
52	1,87	0,093	0,050	0,97	0,052
			Ср. 0,051		

В таблице приведены средние значения констант разложения и образования озона для тех составов смеси, при которых величина концентрации

озона и ее изменение с изменением скорости потока газа позволяет произвести расчеты констант.

Как константа разложения, так и константа образования озона увеличиваются с ростом содержания аргона в смеси. Однако отношение k_0/k_0+k_1, величины которого для различных составов смеси приведены в таблице, остается примерно постоянным, а средняя его величина равна величине, найденной по наклону прямой на рис. 2.

Следует отметить, что совпадение этих величин должно было бы получиться при любом значении константы разложения, поэтому ему нельзя придавать особого значения. Тем не менее постоянство отношения k_0/k_0+k_1 для различных смесей говорит в пользу принятого кинетического уравнения синтеза озона.

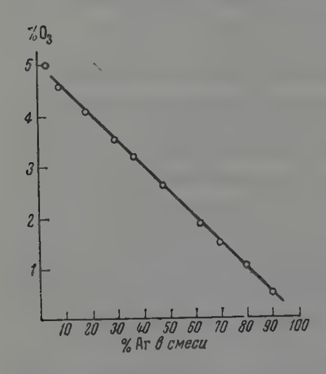


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации озона от состава смеси кислород — аргон

Как отмечалось выше, с ростом содержания аргона в смеси наблюдается увеличение кинетических констант. Увеличение констант подтверждается также видом кинетических кривых, приведенных на рис. 1, причем это увеличение может быть распространено и на смеси с большим содержанием аргона, когда непосредственный расчет констант из-за малого изменения концентрации озона, лежащего в пределах ошибок опытов, невозможен.

Действительно, кинетические кривые с ростом содержания аргона претерпевают закономерное изменение. Чем больше аргона в смеси, тем при меньших значениях фактора U/v концентрация озона достигает равновесного значения. Так, например, при 4% аргона в смеси равновесие достигается при $U/v = 5$, тогда как при содержании аргона 70, 80 и 90% равновесие имеет место уже при минимальном (которое удалось достигнуть на данной установке) значении $U/v = 1$.

Увеличение скорости достижения равновесия может явиться лишь следствием пропорционального роста кинетических констант.

Рост кинетических констант обратимой реакции при добавлении инертного компонента при постоянном общем давлении трудно объяснить с точки зрения обычных кинетических закономерностей. Он мог бы наблюдаться только в случае, когда примесь играет роль катализатора. При реакциях в электрических разрядах подобная роль аргона, вообще говоря, возможна.

Однако более вероятной причиной роста кинетических констант при увеличении содержания аргона в смеси, как нам кажется, является неравномерное распределение энергии электрического разряда между компонентами смеси.

Молекулы кислорода обладают несравнимо большей способностью восприятия энергии электронов при неупругих столкновениях и имеют большее эффективное сечение по отношению к этим столкновениям, чем атомы аргона. Поэтому естественно предположить, что доля энергии разряда, приходящаяся на молекулы кислорода, несравнимо больше их содержания в смеси. Об этом говорит также сравнение активной мощности разряда в аргоне и в кислороде при постоянном напряжении. Активная мощность разряда в кислороде в три раза больше мощности разряда в аргоне. Более того, при сравнительно большом содержании кислорода в смеси с аргоном оказалось, что активная мощность не зависит от содержания кислорода (в наших опытах она была около 150 W), в то время как вольтамперная мощность увеличивалась (примерно в 1,5 раза) с ростом

содержания аргона. К сожалению, из-за недостатка данных трудно учесть истинную картину распределения энергии разряда между компонентами смеси.

Однако в самом грубом приближении можно предположить, что подавляющая часть активной мощности разряда приходится на долю неупругих столкновений электронов с молекулами кислорода, и, таким образом, энергия разряда почти полностью воспринимается кислородом.

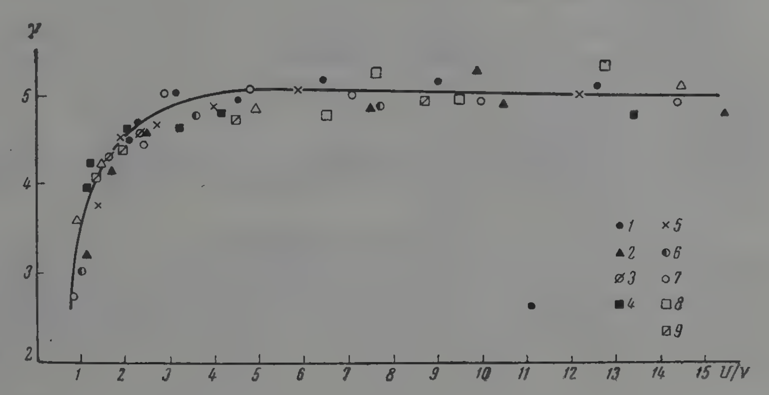


Рис. 3. Обобщенная кинетическая кривая синтеза озона из кислородо-аргонных смесей: *1* — 4; *2* — 19; *3* — 9,5; *4* — 37; *5* — 48; *6* — 62; *7* — 70; *8* — 90 и *9* — 30% Ar в смеси

В таком случае в расчет кинетических констант следует ввести поправку на содержание кислорода в смеси, и уравнение (3) примет вид:

$$k_1' = \frac{va}{U} \ln \frac{x_p}{x_p - x}, \tag{5}$$

где k_1' — константа разложения озона при условии, что вся энергия разряда воспринимается кислородом.

Соответствующим образом изменяется также и константа образования озона. В таблице приведены значения констант, рассчитанных подобным образом.

Величины констант уже не изменяются закономерно при изменении состава смеси. Равновесная концентрация озона в определенных пределах не зависит от мощности разряда [5], поэтому отношение констант остается постоянным и сделанные выше выводы сохраняют свою силу.

Полученные результаты показывают, что аргон не играет активной роли в реакциях образования и разложения озона. Подтверждение этого вывода можно найти, если рассматривать не концентрации получающегося озона, а степени превращения кислорода, содержащегося в смеси с аргоном, в озон.

Степень превращения кислорода в озон γ связана с концентрацией последнего простым соотношением:

$$\gamma = x \frac{100}{a}.$$

На рис. 3 приведена обобщенная кинетическая кривая зависимости γ от U/v, причем при расчете U/v принималось сделанное выше предположение о распределении энергии разряда между компонентами смеси. Точки, соответствующие степеням превращения кислорода в озон при различных

составах смеси, достаточно хорошо ложатся на обобщенную кинетическую кривую, при этом следует учесть, что при пересчете концентраций озона в степени превращения экспериментальная ошибка определения концентрации озона (которая составляла около 0,1 абсолютн. %) для смесей с большим содержанием аргона возрастает в несколько раз (для смеси, содержащей 90% аргона, — в 10 раз).

Выводы

1. Изучена кинетика электросинтеза озона из смесей кислорода с аргоном при изменении содержания аргона от 4 до 90%. Равновесная концентрация озона линейно падает с ростом содержания аргона в смеси, что соответствует постоянству отношения кинетических констант реакций образования и разложения озона.

2. Линейная зависимость равновесной концентрации озона от состава смеси подтверждает первый порядок как реакции образования, так и реакции разложения озона в разряде.

3. Расчет кинетических констант показывает, что независимость их от состава смеси может быть получена только при условии неравномерного распределения энергии разряда между компонентами смеси, причем подавляющая доля энергии разряда приходится на молекулы кислорода.

Если вместо концентраций озона рассматривать степени превращения кислорода в озон, то оказывается, что последние не зависят от состава смеси. Следовательно, при синтезе озона из смесей кислорода с аргоном аргон не играет активной роли в процессах образования и разложения озона.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Вендилло, Ю. М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Заводск. лаборатория, № 11, 1401, 1959; Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 31, 896, 1957.
2. С. С. Васильев, Н. И. Кобозев, Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 7, 619, 1936.
3. И. А. Семиохин, Диссертация, НИИХимии МГУ, Москва, 1952.
4. Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 35, № 2, 1959.
5. Ю. В. Филиппов, Вестн. МГУ, № 4, 153, 1959.

ELECTROSYNTHESIS OF OZONE.

II. SYNTHESIS OF OZONE FROM OXYGEN—ARGON MIXTURES

Yu. V. Filippov and *V. P. Vendillo* *(Moscow)*

Summary

The kinetics of the synthesis of ozone from mixtures of oxygen and argon in an ozonizer have been investigated. The equilibrium ozone concentration falls linearly with increase in argon concentration of the mixture, confirming the first order kinetics of ozone formation and decomposition in the discharge. The independence of the kinetic constants on the mixture composition may be obtained only under conditions of non-uniform discharge energy distribution between the components. The degree of conversion of oxygen to ozone is independent of the composition mixture; hence one may assume that argon does not play any active part in the formation and decomposition of ozone in the discharge.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ АЦЕТИЛЕН — АММИАК ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

С. М. Ходеева

Исследование фазовых равновесий и объемных соотношений в системе ацетилен — аммиак имеет не только теоретический, но и практический интерес в связи с выделением ацетилена из газов окислительного пиролиза.

Экспериментальная часть

Растворимость ацетилена в жидком аммиаке при температурах от —42,4 до —76,0° и давлениях до атмосферного определили статическим методом, измерив общее давление над растворами ацетилена в жидком аммиаке.

Исследование было проведено на установке, в некоторых частях сходной с описанной в [1].

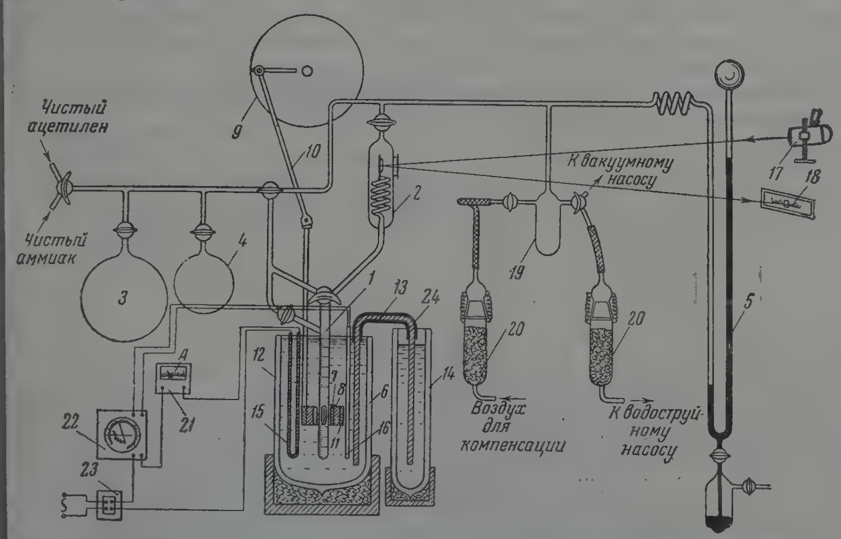


Рис. 1. Установка для изучения фазовых равновесий и объемных соотношений в системе ацетилен — аммиак. *1* — трубка ($V = 2$ *см*^{3}, цена делений 0,02 *см*^{3}); *2* — стеклянный манометр; *3* — дозировочная колба с аммиаком; *4* — дозировочная колба с ацетиленом; *5* — ртутный манометр; *6* — криостат; *7* — мешалка (магнитное железо, впаянное в стеклянный капилляр); *8* — постоянный магнит; *9* — диск на валу мотора; *10* — кривошипно-шатунный механизм; *11* — оправа (фторопласт-4); *12* — прозрачный сосуд Дьюара с ацетоном; *13* — медная шина; *14* — сосуд Дьюара с жидким азотом; *15* — электросвеча; *16* — термометр сопротивления; *17* — осветитель; *18* — шкала; *19* — буфер; *20* — склянка с прокаленным $CaCl_2$; *21* — амперметр; *22* — самозаписывающий прибор ЭМД-212; *23* — трансформатор; *24* — теплоизоляция (войлок)

В предварительно эвакуированную и охлажденную жидким азотом трубку *1* (рис. 1) конденсировали нужное количество аммиака. Количество аммиака рассчитывали по известным объемам колбы *3* и подводящих трубок, падению давления в этом объеме и температуре. После установления нужной температуры в трубку *1* с жидким аммиаком подавали ацетилен из колбы *4*. Количество ацетилена определяли

аналогично. Растворение ацетилена производили при непрерывном перемешивани раствора магнитной мешалкой.

Температуру в криостате с автоматической регулировкой поддерживали с точностью $\pm 0,1°$. Измеряли температуру пентановым термометром, предварительно откалиброванным по значениям упругости насыщенного пара аммиака [2]. Общее давление над раствором измеряли с точностью $\pm 0,5$ *мм* рт. ст. при помощи компенсационного устройства — стеклянного манометра *2*.

Измерять давления непосредственно ртутным манометром было невозможно так как в щелочной среде образуется ацетиленид ртути [3].

Для исследования были применены очищенные и осушенные газы. Ацетилен был очищен методом, описанным в литературе [4].

Для очистки и осушки аммиак из баллона пропускали через плавленую щелочь затем конденсировали в охлажденной жидким азотом стеклянной ампуле и откачивали вакуумным насосом. Очищенный аммиак переводили, отогрев ампулу, в калиброванную колбу *3* (рис. 1).

Чистоту аммиака проверяли по температуре плавления. По литературным данным [5] т. пл. —77,8°, по нашим данным, она равна $-77,6 \pm 0,1°$.

Обсуждение результатов

В принятой методике эксперимента был исключен анализ газовой и жидкой фаз. Поэтому состав фаз определяли расчетным путем. В первом приближении принимали, что аммиак и ацетилен полностью находятся в жидкой фазе, так как объем газового пространства над раствором составлял около 9 *см*³. Затем, рассматривая раствор ацетилена в жидком аммиаке как идеальный, вычисляли парциальные давления аммиака и ацетилена и их количества в газовой фазе. Во втором приближении состав жидкой фазы определяли за вычетом аммиака и ацетилена, находящихся в газовой фазе.

Полученные экспериментальные данные дали связь между общим давлением в системе и составом жидкой фазы (табл. 1).

Таблица 1

Растворимость ацетилена в жидком аммиаке, N_2 — мольная доля ацетилена в жидкой фазе

$P_{общ}$, *мм* рт. ст.	N_2	$P_{общ}$, *мм* рт. ст.	N_2	$P_{общ}$, *мм* рт. ст.	N_2	$P_{общ}$, *мм* рт. ст.	N_2	$P_{общ}$, *мм* рт. ст.	N_2	$P_{общ}$, *мм* рт. ст.	N_2
—42,4		—49,0		—58,5		—64,1		—72,9		—76,0°C	
564,0	0,032	415,5	0,032	346,0	0,092	264,0	0,097	114,0	0,053	141,0	0,09
570,0	0,031	422,0	0,032	346,0	0,092	355,5	0,142	176,0	0,077	174,0	0,13
575,5	0,031	431,5	0,039	397,5	0,101	360,5	0,163	228,0	0,139	177,0	0,13
577,5	0,031	528,5	0,075	397,5	0,101	362,0	0,154	259,0	0,146	208,5	0,17
577,5	0,031	540,0	0,075	405,5	0,114	367,0	0,154	305,0	0,190	245,0	0,20
639,0	0,059	580,0	0,091	453,0	0,134	407,5	0,179	411,0	0,236	246,0	0,20
651,0	0,058	587,0	0,091	453,0	0,134	428,0	0,215	446,5	0,263	287,0	0,22
656,0	0,059	589,5	0,100	477,5	0,154	455,0	0,198	473,0	0,300	304,0	0,25
712,0	0,075	679,0	0,112	486,0	0,153	537,0	0,263			308,0	0,25
716,0	0,074	689,0	0,112	534,5	0,179	583,0	0,299			373,0	0,30
		715,5	0,143	607,0	0,214						
				625,0	0,214						
				788,0	0,299						

Методами термодинамики независимо от формы зависимости давления от мольной доли возможно рассчитать состав газовой фазы по уравнению Гиббса — Дюгема [6]. В данном случае этот расчет упростился, так как в области концентраций до $N_2 = 0,3$ общее давление над раствором является линейной функцией мольной доли ацетилена в жидкой фазе. Поэтому справедливо, выразив парциальные давления аммиака и ацетилена соответственно по законам Рауля и Генри, рассчитать состав газовой фазы.

По полученным таким образом данным построены диаграммы равновесия жидкость — газ (рис. 2).

В табл. 2 приведены значения коэффициента Генри для исследованной области температур, вычисленные по углу наклона прямых, выражающих зависимость общего давления от состава.

Таблица 2

t, °C	K, мм рт. ст. / мольная доля	f_2^0, мм рт. ст.	A, кал/моль
—42,4	3640	4790	—120
—49,0	3230	3660	— 55
—58,5	2170	2500	— 60
—64,1	1660	1980	— 70
—72,9	1340	1350	— 3
—76,0	1060	1130	— 25

Интересно было проверить, сохраняется ли прямолинейная зависимость общего давления над раствором от состава во всей области концентраций до $N_2 = 1$. Если бы это было так, то имело бы место равенство коэффициента Генри и летучести чистого ацетилена при одинаковых температурах [7]:

$$K = f_2^0. \tag{1}$$

По имеющимся в литературе данным $P - V - T$ для ацетилена [8—10] была вычислена летучесть чистого ацетилена f_2^0 для исследованного интервала температур (табл. 2). Видно, что K не равно f_2^0, и раствор ацетилена в жидком аммиаке не является идеальным во всей области концентраций.

Второе предположение: раствор является правильным. Теория правильных растворов [7] дает выражение, связывающее значения K и f_2^0.

$$RT \ln K = RT \ln f_2^0 + A, \tag{2}$$

где A (P, T) — коэффициент из уравнения Кричевского — Ильинской [11].

По уравнению (2) были вычислены значения коэффициента A (табл. 2). Имея значения коэффициента A, легко рассчитать растворимость ацетилена в жидком аммиаке во всей области концентраций.

Для проверки правильности предположения, что раствор ацетилена в жидком аммиаке в интервале температур от — 76,0 до — 42,4° является правильным, проведено следующее сравнение.

На рис. 3 представлена логарифмическая зависимость коэффициента Генри от обратной абсолютной температуры. Экспериментальные значения удовлетворительно ложатся на прямую линию (максимальные отклонения от прямой $\pm 5\%$). Это позволило вычислить теплоту растворения ацетилена в жидком аммиаке по уравнению для бесконечно разбавленных растворов [7]:

$$\Delta H = \overline{H}_2 - H^0_{2\text{ид}}(T) = -3300 \text{ кал/моль}, \tag{3}$$

где $\overline{H}_2$ — парциальное мольное теплосодержание ацетилена при $N_2 = 0$; $H^0_{2\text{ид}}(T)$ — мольное теплосодержание газообразного ацетилена при бесконечно большом его объеме.

Если бы раствор ацетилена в жидком аммиаке был идеальным во всей области состав до $N_2 = 1$, то теплота растворения равнялась теплоте конденсации чистого ацетилена.

Среднее значение теплоты конденсации чистого ацетилена в этом же интервале температур по литературным данным [12]:

$$\Delta H = H^0_{2(ж)} - H^0_{2ид}(T) = -3900\ кал/моль. \qquad (4)$$

При сравнении видно, что ΔH растворения не равна ΔH конденсации.

Теория разбавленных растворов [7] дает уравнение для выражения парциальных мольных теплот растворенного вещества:

$$\overline{H}_2 = H_2 - b(1 - N_1^2), \qquad (5)$$

где $b(P, T)$ — коэффициент, учитывающий неидеальность раствора.

Если раствор ацетилена в жидком аммиаке правильный, то уравнение (5) при $N_2 = 1$ принимает вид:

$$b = \overline{H}_2 - H^0_{2(ж)}. \qquad (6)$$

Существует термодинамическое уравнение, передающее связь между коэффициентами b и A [7]

$$b = A - T\frac{\partial A}{\partial T}. \qquad (7)$$

Таким образом было вычислено значение коэффициента

$$b = 760\ кал/моль.$$

Рис. 2. Равновесие жидкость — газ в системе ацетилен — аммиак: *1* — 42,4°; *2* — 49,0°; *3* — 58,5°; *4* — 64,1°; *5* — 72,9°; *6* — 76,0° C

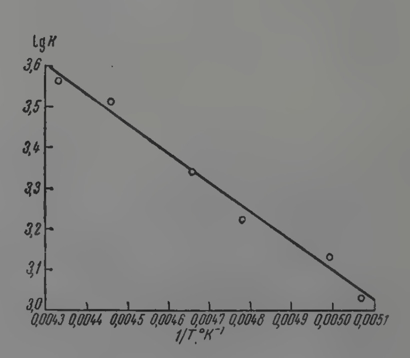


Рис. 3. lg K° — $1/T$ (°K)$^{-1}$

Тогда теплота растворения ацетилена в жидком аммиаке с учетом коэффициента b

$$\Delta H = H^0_{2(ж)} - H^0_{2ид}(T) + b = -3200\ кал/моль. \qquad (8)$$

Хорошее совпадение вычисленной таким путем теплоты растворения ацетилена в жидком аммиаке и теплоты растворения, вычисленной по экспериментальным данным, позволяет заключить, что раствор ацети-

лена в жидком аммиаке в интервале температур от — 76,0 до — 42,4° является правильным.

В результате проведенных исследований были измерены объемы растворов ацетилена в жидком аммиаке при различных концентрациях и температуре — 42,4 ÷ —76°С (табл. 3).

Таблица 3

Мольный объем раствора *V*, *см³/моль*

N_2	V, см³/моль	N_2	V, см³/моль	N_2	V, см³/моль	N_2	V, см³/моль	N_2	V, см³/моль	N_2	V, см³/моль
—42,4		—49,0		—58,5		—64,1		—72,9		—76,0°	
0,000	24,6	0,000	24,3	0,000	23,9	0,000	23,7	0,000	23,4	0,000	23,3
0,031	25,3	0,032	24,8	0,092	25,8	0,057	24,3	0,053	23,9	0,093	25,1
0,031	25,3	0,032	24,8	0,092	25,8	0,142	26,1	0,077	25,3	0,139	25,4
0,031	25,1	0,039	24,2	0,101	25,7	0,154	26,4	0,139	25,6	0,139	25,4
0,031	25,1	0,075	25,8	0,101	25,7	0,154	26,5	0,146	26,0	0,170	25,9
0,032	25,3	0,075	25,8	0,114	25,6	0,163	26,9	0,190	26,0	0,208	26,6
0,058	25,8	0,091	26,1	0,134	26,3	0,179	27,1	0,236	26,4	0,208	26,6
0,059	25,8	0,091	26,1	0,134	26,3	0,198	25,6	0,263	26,4	0,220	26,9
0,059	25,8	0,100	26,2	0,153	26,8	0,215	26,7	0,300	28,4	0,252	27,4
0,074	26,0	0,112	25,9	0,154	26,8	0,263	28,6	—	—	0,252	27,4
0,075	26,0	0,112	25,9	0,179	27,3	0,299		—	—	0,252	27,4
		0,143	25,4	0,214	25,9						
				0,214	25,9						
				0,299	28,9						

Таблица 4*

t°С	—42,4	—49,0	—58,5	—64,1	—72,9	—76,0
V_1° *см³/моль*	24,6	24,3	23,9	23,7	23,4	23,3
V_2° *см³/моль*	46,8	45,8	44,6	43,9	43,0	42,7

* V_2° вычислены по плотности жидкого ацетилена [13].

Мольные объемы растворов ацетилена в жидком аммиаке можно рассчитать с точностью до 5% во всей области концентрации по аддитивности.

Автор приносит благодарность И. Р. Кричевскому и Е. С. Лебедевой за ценные советы и повседневное внимание к экспериментальной работе.

Выводы

1. Измерена растворимость ацетилена в жидком аммиаке при температурах от — 42,4 до — 76,0° и давлениях до атмосферного.
2. Измерены объемы растворов ацетилена в жидком аммиаке при этих же условиях.
3. Вычислена теплота растворения ацетилена в жидком аммиаке.
4. Показано, что раствор ацетилена в жидком аммиаке является правильным раствором в исследованном интервале температур.

Поступила
10.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Циклис, Г. М. Светлова, Ж физ. химии, 32, 1476, 1958.
2. Д. Р. Стелл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, 1949.
3. Prause und Rennefurth, Gefähren beim Umgang mit C_2H_2, Berlin, 1956.

4. Д. С. Циклис, А. Н. Кофман, Л. И. Шендерей, Ж. физ. химии, **33**, 2012, 1959.
5. I. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker.
6. А. И. Бродский, Физическая химия, т. II, Госхимиздат, стр. 526, 1948.
7. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, ГХИ, 1952.
8. H. Funk, Mitt. Käletechn. Inst. und Reichsforsch. Anstallt Lebensmittelfrieschhalttechn, Hochschule Karlsruhe, № 3, 43, 1948.
9. Kenneth, A. Kobe a. R. Emerson Lynn J. R., Chem. Rev., **52**, 117, 1953.
10. J. D. Lambert a. G. A. H. Roberts, J. S. Rowlinson and V. Wilkinson, Proc. Roy Soc. A., **196**, 113, 1949.
11. И. Р. Кричевский, А. А. Ильинская, Ж. физ. химии, **19**, 621, 1945.
12. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. Тиличеева, вып. IV, стр. 29, 1953.
13. E. Kordes, Z. Elektrochem., 58, 76, 1954.

PHASE EQUILIBRIA AND VOLUME RELATIONS IN THE SYSTEM ACETYLENE — AMMONIA AT LOW TEMPERATURES

S. M. Khodeeva (Moscow)

Summary

The solubility of acetylene in liquid ammonia has been measured at temperatures from—42.4 to —76.0° C and pressures up to atmospheric. The volumes of the acetylene solutions in liquid ammonia under the above conditions have been determined. The heat of solution of acetylene in liquid ammonia has been calculated. It has been shown that acetylene dissolved in liquid ammonia forms a regular solution over the temperature range investigated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ЛОГАРИФМ ВЯЗКОСТИ И ОБРАТНАЯ КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ В СИСТЕМАХ БЕНЗОЛ — ТОЛУОЛ И *н*-БУТИЛОВЫЙ СПИРТ — *трет*-БУТИЛОВЫЙ СПИРТ

А. Я. Дейч

В связи с тем, что изотермы вязкости идеальных систем не совпадают с аддитивной прямой, большое значение приобрел подбор соответствующей аддитивной величины для выражения вязкости растворов. Были сделаны многочисленные попытки установления таких величин [1]. За последние годы в литературе особенно подчеркивалась аддитивность логарифма вязкости [2, 3], а также обратной кинематической вязкости [1].

Сторонниками как первого, так и второго мнения приведены примеры идеальных систем в подтверждение своих взглядов.

Однако приведенных примеров, как нам кажется, недостаточно для окончательного вывода об аддитивности той или иной величины. Поэтому весьма целесообразным является дальнейшее накопление экспериментальных данных в этом направлении.

В настоящей работе нами изучены логарифм вязкости и обратная кинематическая вязкость следующих двух жидких систем, близких к идеальным:

$$C_6H_6 — C_6H_5CH_3,$$

$$CH_3 — (CH_2)_2 — CH_2OH —(CH_3)_3 — COH.$$

Системы подбирались с таким расчетом, что бы в одной из них иметь компоненты почти одинаковой вязкости, а в другой — с весьма различной вязкостью.

Экспериментальная часть

Взятые для работы реактивы характеризовались следующими данными: бензол — «х. ч.» (для криоскопии), d^{20} 0,8791, т. кип. 80°, n_D^{20} 1,50160;

толуол — «ч.д.а.», d^{20} 0,8667, т. кип. 110°, n_D^{20} 1,49730; *н*-бутиловый спирт — «ч.д.а.», d^{20} 0,8108, т. кип. 118°, n_D^{20} 1,3995;

трет-бутиловый спирт — «ч.» после перегонки имел d^{20} 0,8162, т. кип. 82,5°, n_D^{20} 1,3878.

По каждой системе приготовлено семь смесей путем смешения различных объемов компонентов, но так, что все смеси имели одинаковый объем.

Измерение вязкости вели по методике, использованной в работе [4].

Полученные результаты приведены на рис. 1, 2.

На рисунках состав смесей для данных плотности, вязкости и обратной кинематической вязкости выражен в объемных, а для логарифма вязкости — в мольных процентах. При этом на рис. 2 объемные и мольные проценты в пределах точности масштаба совпадают вследствие близости удельных весов и тождественности молекулярных весов компонентов.

Обсуждение результатов

В системе $C_6H_6 — C_6H_5CH_3$ трудно ожидать какого-либо химического взаимодействия, так как бензол — соединение неполярное, а толуол — малополярное.

Точно так же мало вероятным является взаимодействие компонентов в системе, состоящей из двух изомеров—бутилового и *трет*-бутилового спиртов, характеризующихся близкими дипольными моментами и константами диссоциации.

Эти предположения прежде всего оправдываются данными плотностей, изменения которых носят аддитивный характер.

К такому же выводу можно прийти и на основании кривых вязкости, так как сравнительно давно установлено, что изотермы вязкости идеальных систем имеют вид кривых, выпуклых к оси состава [5]. При этом

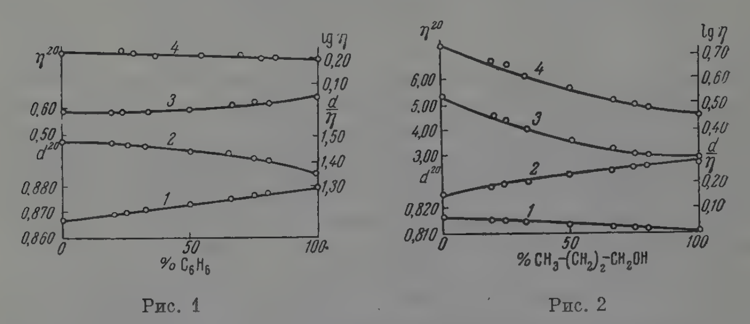


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Плотность, вязкость, логарифм вязкости и обратная кинематическая вязкость в системе бензол — толуол: *1* — плотность; *2* — обратная кинематическая вязкость; *3* — относительная вязкость; *4* — логарифм вязкости

Рис. 2. Плотность, вязкость, логарифм вязкости и обратная кинематическая вязкость в системе *н*-бутиловый спирт —*трет*-бутиловый спирт: *1* — плотность; *2* — обратная кинематическая вязкость; *3* — относительная вязкость; *4* — логарифм вязкости

характер кривых вязкости в рассматриваемых системах совпадает с приводимым М. И. Усановичем [2] положением о том, что кривые вязкости в идеальных системах тем более приближаются к аддитивной прямой, чем ближе к единице отношение вязкостей компонентов системы.

Особый интерес представляют кривые логарифма вязкости и обратной кинематической вязкости.

В системе $C_6H_6 - C_6H_5CH_3$ данные логарифма вязкости (в пределах ошибки опыта) совпадают с аддитивной прямой в то время, как обратная кинематическая вязкость характеризуется кривой, имеющей заметную выпуклость от оси состава.

В системе же, состоящей из смесей соответствующих бутиловых спиртов, логарифм вязкости выражается кривой вогнутой, а обратная кинематическая вязкость — выпуклой по отношению к оси состава кривой. При этом кривая обратной кинематической вязкости более близка к аддитивной прямой.

Некоторое отклонение от аддитивности как логарифма вязкости, так и обратной кинематической вязкости, по-видимому, объясняется большим различием некоторых физических свойств компонентов, особенно вязкости.

Выводы

1. В системе бензол — толуол логарифм вязкости носит аддитивный характер, а обратная кинематическая вязкость дает некоторое отклонение от аддитивных величин.

2. Система *н*-бутиловый спирт—*трет*-бутиловый спирт характеризуется незначительным отклонением логарифма вязкости и обратной кинематической вязкости от аддитивности, что связано с большим различием в величинах вязкости компонентов системы.

Поступила
10.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Здановский, Ж. физ. химии, **29**, 209, 1955.
2. М. И. Усанович, Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 18, 128, 1949.
3. Д. А. Поспехов, Ж. физ. химии, **30**, 228, 1956.
4. А. Я. Дейч, Ж. неорган. химии, **3**, 1465, 1958.
5. В. В. Удовенко, Докторская диссертация, Ташкент, 1942.

VISCOSITY LOGARITHM AND RECIPROCAL KINEMATIC VISCOSITY IN THE SYSTEMS BENZENE-TOLUENE AND N-BUTYL ALCOHOL-TERT. BUTYL ALCOHOL

***A. Ya. Deich** (Riga)*

Summary

It has been shown that the logarithm of viscosity in the system C_6H_6—$C_6H_5CH_3$ is of an additive character, whereas the reciprocal kinematic viscosity shows a certain deviation from the additive values. On the other hand in the system $CH_3(CH_2)_2$—CH_2OH—— $(CH_3)_3COH$ there is an insignificant deviation of the logarithm of viscosity and of the reciprocal kinematic viscosity from the additivity, which may be explained by the large difference in viscosities of the components of the system.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ НИТРОБЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Т. Н. Рекашева

В настоящей работе модель свободных электронов используется для расчета молекулы нитробензола. Вычислены частоты, соответствующие трем наиболее длинноволновым переходам в поглощении, силы осцилляторов для этих переходов, а также получена кривая распределения суммарной плотности π-электронного заряда в молекуле.

Индукционное влияние электроотрицательных атомов кислорода и азота учитывается, как и в предыдущих работах [1—3], посредством введения в потенциальный ящик углубления V. Величина этого углубления

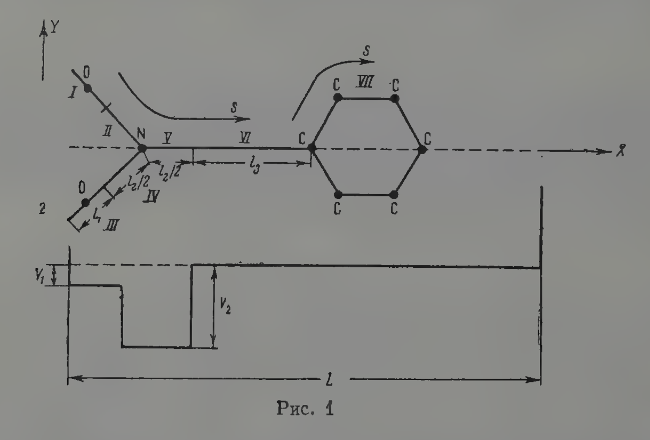


Рис. 1

принимается приблизительно равной среднему арифметическому разностей энергий ионизации и энергий электронного сродства атомов углерода и данного электроотрицательного атома *, что для кислорода составляет $V_1 = 0{,}05$ а. е. Что касается атома азота, то здесь аналогичная оценка естественно приводит к величине значительно большей, порядка 0,3—0,4 а. е., ввиду того, что азот в молекуле нитробензола находится в ионизированном состоянии. Мы приняли для углубления V_2 у атома азота округленную величину, равную 0,5 а. е., так как при этом получается несколько лучшее относительное расположение энергетических уровней в молекуле. Вообще выбор углубления V_2 у атома азота существенно влияет на расположение энергетических уровней, и, в частности, расчеты, проделанные для случаев $V_2 = 0$ и $V_2 = 0{,}8$ а. е., дают значительное ухудшение результатов.

На основании химических данных считают, что в молекуле нитробензола имеется десять π-электронов, перемещающихся по всем связям молекулы.

---

* Обоснование этого правила, предложенного М. Г. Веселовым и автором [1], дано в работе Т. К. Ребане [4].

Шесть из них — это π-электроны бензольного кольца, два электрона вносит атом азота, и по одному электрону вносит каждый из атомов кислорода.

Молекула нитробензола представлена схематически на рис. 1. Единственным элементом симметрии ее является плоскость симметрии XZ. Длина потенциального ящика L и величины l_1, l_2 и l_3 определялись из известных длин связей и гомеополярных радиусов атомов C, N и O в молекуле нитробензола, и приняты равными:

$L = 25{,}471$ а. е.; $l_1 = 2{,}304$ а. е.; $l_2 = 2{,}470$ а. е.; $l_3 = 1{,}360$ а. е.

Через s обозначена линейная координата, выражающая расстояние вдоль связей, как указано на рисунке, и имеющая начало в том месте, где находится атом азота.

Волновые функции электронных состояний определялись отдельно для каждого из участков I — VII молекулы, при этом были получены следующие выражения для симметричных ψ_{ic} и антисимметричных ψ_{ia} волновых функций:

$$\psi_{ic} = \begin{cases} -A_i\left\{\sin\beta_i\left(s+\frac{l_2}{2}\right)+\operatorname{tg}\beta_i l_1\cos\beta_i\left(s+\frac{l_2}{2}\right)\right., & -l_1-\frac{l_2}{2}\leqslant s\leqslant-\frac{l_2}{2}; \quad (1)\\ -A_i\{a_i\sin\gamma_i s+b_i\cos\gamma_i s\}, & -\frac{l_2}{2}\leqslant s\leqslant 0; \quad (2)\\ -A_i\{2a_i\sin\gamma_i s+b_i\cos\gamma_i s\}, & 0\leqslant s\leqslant\frac{l_2}{2}; \quad (3)\\ A_i\left\{c_i\sin\left(s-\frac{l_2}{2}\right)-d_i\cos\left(s-\frac{l_2}{2}\right)\right\}, & -\frac{l_2}{2}\leqslant s\leqslant\frac{l_2}{2}+l_3; (4)\\ A_ik_i\left\{\frac{1-\cos\alpha_iL_0}{\sin\alpha_iL_0}\sin\alpha_i\left[s-\left(\frac{l_2}{2}+l_3\right)\right]+\right. & \\ \left.+\cos\alpha_i\left[s-\left(\frac{l_2}{2}+l_3\right)\right]\right\}, & 0\leqslant s\leqslant L_0; \quad (5)\end{cases}$$

$$\psi_{ia} = \begin{cases} A_i\left\{\sin\beta_i\left(s+\frac{l_2}{2}\right)+\operatorname{tg}\beta_i l_1\cos\beta_i\left(s+\frac{l_2}{2}\right)\right\}, & -l_1-\frac{l_2}{2}\leqslant s\leqslant-\frac{l_2}{2}; \quad (6)\\ -A_i\dfrac{\operatorname{tg}\beta_i l_1}{\sin\frac{\gamma_i l_2}{2}}\sin\gamma_i s, & -\frac{l_2}{2}\leqslant s\leqslant 0; \quad (7)\\ A_i^0\sin\alpha_i\left[s-\left(\frac{l_2}{2}+l_3\right)\right], & 0\leqslant s\leqslant L_0, \quad (8)\end{cases}$$

где

$$\alpha_i=\sqrt{2E_i},\ \beta_i=\sqrt{2(E_i+V_1)},\ \gamma_i=\sqrt{2(E_i+V_2)},$$

$$a_i=\frac{\beta_i}{\gamma_i}\cos\frac{\gamma_i l_2}{2}-\operatorname{tg}\beta_i l_1\sin\frac{\gamma_i l_2}{2},$$

$$b_i=\frac{\beta_i}{\gamma_i}\sin\frac{\gamma_i l_2}{2}+\operatorname{tg}\beta_i l_1\cos\frac{\gamma_i l_2}{2},$$

$$c_i=\frac{\gamma_i}{\alpha_i}\left(\sin\frac{\gamma_i l_2}{2}b_i-2\cos\frac{\gamma_i l_2}{2}a_i\right),$$

$$d_i=\cos\frac{\gamma_i l_2}{2}b_i+2\sin\frac{\gamma_i l_2}{2}a_i,$$

$$k_i=-2a_i\left\{\frac{\gamma_i}{\alpha_i}\cos\frac{\gamma_i l_2}{2}\sin\alpha_i l_3+\sin\frac{\gamma_i l_2}{2}\cos\alpha_i l_3\right\}+$$
$$+b_i\left\{\frac{\gamma_i}{\alpha_i}\sin\frac{\gamma_i l_2}{2}\sin\alpha_i l_3-\cos\frac{\gamma_i l_2}{2}\cos\alpha_i l_3\right\},$$

а через L_0 обозначена длина бензольного кольца, равная 15,798 а. е.

Очевидно, что выражения для волновых функций на второй связи ON (участки III и IV) будут в случае функций симметричных совпадать с (1) и (2), в случае же функций антисимметричных — отличаться только знаком от (6) и (7) соответственно. Что касается антисимметричной волновой функции для кольца (8), то она, естественно, определяется независимо от функций (6) и (7) для разветвления.

На основании этого была получена система энергетических уровней π-электронов в молекуле. Их величины в атомных единицах для симметричных и антисимметричных состояний приведены в табл. 1 вместе с соответствующими значениями нормировочных множителей A_i, определяемых отдельно для ψ_{ic} и ψ_{ia}.

Таблица 1

Симметричные состояния	Антисимметричные состояния	
	Разветвление	Кольцо
$E_1=-0,273$; $A_1=0,385$		
$E_2=0,004$; $A_2=0,070$		
$E_3=0,075$; $A_3=0,052$		
		$E_4=0,079$; $A_4=0,356$
$E_5=0,086$; $A_5=0,044$		
	$E_6=0,214$; $A_6=0,059$	
$E_7=0,249$; $A_7=0,042$		
$E_8=0,316$; $A_8=0,128$		$E_9=0,316$; $A_9=0,356$

Располагая десять подвижных электронов молекулы на пяти наиболее глубоких энергетических уровнях, мы получим для трех переходов с наименьшей частотой следующие разности энергий и соответствующие им частоты:

$$E_6 - E_5 = 0{,}128 \text{ а. е.}, \qquad \nu_1 = 27\,940 \ см^{-1};$$

$$E_7 - E_5 = 0{,}163 \text{ а. е.}, \qquad \nu_2 = 35\,860 \ см^{-1};$$

$$\left.\begin{matrix} E_8 - E_5 \\ E_9 - E_5 \end{matrix}\right\} = 0{,}230 \text{ а. е.}, \qquad \nu_3 = 50\,160 \ см^{-1}.$$

Эти частоты близки к опытным, известным для максимумов R-, B- и K-полос поглощения нитробензола (табл. 2).

Таблица 2

Переходы	$\nu, см^{-1}$		f	lg $\varepsilon_{макс}$
	вычисл.	опытн. [5] *		
5→6	27940	R-полоса 30 300	0,015	2,1
5→7	35860	B-полоса 35 700	0,193	3,0
5→8			0,324	4,0
5→9	50160	K-полоса 39 680	0,122	

* Мы приводим частоты вместо длин волн, указанных в (5).

При помощи полученных волновых функций были вычислены силы осцилляторов для рассматриваемых трех переходов. В табл. 2 приведены их значения в атомных единицах.

Экспериментальные значения чисел f, как известно, определяются обычно из кривых поглощения, дающих зависимость коэффициента поглощения (или молярного коэффициента погашения) от частоты. Для нитробензола, к сожалению, не удалось найти экспериментальные значения чисел f, а поэтому для относительного сравнения с опытом мы приводим ве-

личины $\lg \varepsilon_{макс}$. Хотя молярный коэффициент погашения и не дает возможности непосредственно получить силу осциллятора, все же позволяет судить об ее величине, так как большим числам f соответствуют и большие $\varepsilon_{макс}$. Видно, что вычисленные нами числа f правильно передают наблюдаемое на опыте увеличение интенсивности при переходе от R-полосы к K-полосе. При этом вычисляемая сила осциллятора для K-полосы должна, по-видимому, рассматриваться как сумма чисел f для двух совпадающих переходов $5 \to 8$ и $5 \to 9$, т. е. иметь значение 0,446.

В заключение приводим кривую распределения суммарной плотности ρ π-электронов вдоль полупериметра бензольного кольца (рис. 2). На том же рисунке пунктиром представлена соответствующая кривая для хлорбензола [2], полученная также на основании модели свободных электронов.

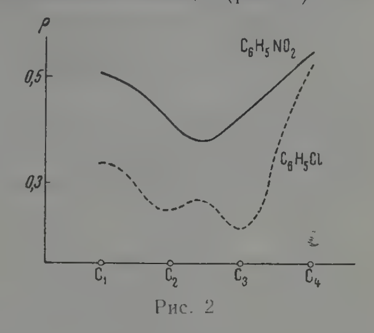


Рис. 2

Из опытных данных химии следует, что для хлорбензола электронная плотность вблизи атома углерода в *м*-положении будет наименьшей по сравнению с электронной плотностью в *о*- и *п*-положениях. В молекуле нитробензола, наоборот, максимум электронной плотности приходится на *м*-положение.

Сравнение приведенных кривых действительно указывает на ожидаемое смещение минимума π-электронной плотности из *м*-положения (атом C_3) для хлорбензола в сторону *о*-положения (атом C_2) для нитробензола.

Отсутствие минимума в *п*-положении (атом C_1), по-видимому, обусловлено недостатками самой модели, которая обычно всегда приводит к большим плотностям π-электронного заряда в *п*-положении [6] *.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность проф. М. Г. Веселову за ценные советы и обсуждение.

Выводы

1. Получена система энергетических уровней π-электронов молекулы нитробензола. Найденные частоты, соответствующие трем наиболее длинноволновым переходам в поглощении, близки к опытным.

2. Для рассматриваемых трех переходов вычислены силы осцилляторов. Величины их правильно передают наблюдаемый на опыте ход изменения интенсивности с изменением частоты перехода.

3. Получена кривая распределения π-электронной плотности вдоль полупериметра бензольного кольца. Ход ее в общем согласуется с опытными данными химии.

Поступила
13.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Веселов, и Т. Н. Рекашева, Вестн. ЛГУ, № 5, 149, 1954.
2. Т. Н. Рекашева, Ж. физ. химии, 21, 1404, 1955.
3. Т. Н. Рекашева, Ж. физ. химии, 30, 1278, 1956.
4. Т. К. Ребане, Диссертация, ЛГУ, 1957.
5. А. Гиллем и Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, ИИЛ, Москва, 1957.
6. А. Б. Алмазов и Д. А. Бочвар, Докл. АН СССР, 109, 121, 1956.
7. M. Simonetta e A. Vaciago, Nuovo cimento, 11, 596, 1954.

* Расчет молекулы нитробензола обычным методом ЛКАО проведен в работе [7]. Вычисленные величины зарядов на атомах бензольного кольца в общем согласуются с данными опыта, хотя это согласие, как и у нас, нельзя считать полным.

INVESTIGATION OF THE NITROBENZENE MOLECULE WITH THE AID OF FREE ELECTRON MODEL

T. N. Rekasheva (Leningrad)

Summary

A system of energy levels for the π-electrons of the nitrobenzene molecule has been established. The frequencies obtained for the three furthest long wave absorption transitions are close to the experimental values. The oscillator forces for the above three transitions have been calculated. Their values correctly describe the experimentally observed change in intensity with change in frequency of the transition. A distribution curve of π electron density along the semiperimeter of the benzene ring has been obtained. Its shape is in general agreement with the experimental data of chemistry.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

СВЯЗЬ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, ВЫРАЖЕННЫМИ ЧЕРЕЗ КОНЦЕНТРАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В. Н. Вигдорович и А. Е. Вольпян

В теории физико-химического анализа широко используется понятие о коэффициенте распределения, который определяется как отношение концентраций компонентов в равновесных фазах. Изучение коэффициентов распределения в реальных системах уже давно вышло из стадии только теоретического интереса и вошло в ряд прикладных областей в том числе в теорию очистки.

Целью данной работы является установление связи между двумя различными способами выражения коэффициентов распределения, один из которых широко используется практически, а другой — легко может быть вычислен при помощи уравнений ван Лаара (для идеальных систем).

Обычно коэффициент распределения выражается через концентрации компонента, являющегося примесью по отношению к основному. Если в двухкомпонентной системе компоненты А и В растворяются друг в друге при образовании рассматриваемых фаз, находящихся в состоянии равновесия, и компонент А является основным по отношению к компоненту В (концентрация компонента А больше, чем компонента В), то коэффициент распределения может быть выражен следующим образом:

$$k = \frac{p_{\text{B}}}{q_{\text{B}}}. \tag{1}$$

Поскольку в ряде случаев имеется возможность использовать уравнения, вытекающие из термодинамической теории растворов, представляется удобным пользоваться коэффициентом распределения, задающим отношение концентраций основного компонента:

$$\varkappa = \frac{p_{\text{A}}}{q_{\text{A}}}. \tag{2}$$

В уравнениях (1) и (2) величины p и q представляют собой атомные (или мольные) доли компонента А или В в равновесных фазах.

В общем случае при составлении соотношений (1) и (2) концентрация p относится к фазе, имеющей меньшую энтропию, а концентрация q — к фазе, имеющей большую энтропию.

Величина коэффициентов распределения меняется в соответствии с ходом линий фазового равновесия на диаграммах состояния. В случае системы из двух компонентов, образующих идеальные растворы, соотношение концентраций в зависимости от температуры описывается следующими уравнениями [1]:

$$k = \exp\left[\frac{L_{\text{B}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{B}}}\right)\right] \tag{3}$$

и

$$\varkappa = \exp\left[\frac{L_{\text{A}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{A}}}\right)\right], \tag{4}$$

где L_A и L_B — атомные (или мольные) теплоты плавления компонентов A и B, T_A и T_B — их температуры плавления и R — универсальная газовая постоянная.

В интервале температур от T_A до T_B значение k меняется от k_A до k_B, а $\varkappa$ — от $\varkappa_A$ до $\varkappa_B$, где

$$k_A = \lim_{T\to T_A} k = \lim_{T\to T_A} \exp\left[\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right)\right] = \exp\left[\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T_A}-\frac{1}{T_B}\right)\right], \qquad (5)$$

$$k_B = \lim_{T\to T_B} k = \lim_{T\to T_B} \exp\left[\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right)\right] = 1; \qquad (6)$$

$$\varkappa_A = \lim_{T\to T_A} \varkappa = \lim_{T\to T_A} \exp\left[\frac{L_A}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_A}\right)\right] = 1 \qquad (7)$$

и

$$\varkappa_B = \lim_{T\to T_B} \varkappa = \lim_{T\to T_B} \exp\left[\frac{L_A}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_A}\right)\right] = \exp\left[\frac{L_A}{R}\left(\frac{1}{T_B}-\frac{1}{T_A}\right)\right]. \qquad (8)$$

Уравнения (5)—(8) показывают, к какой величине приближается отношение концентраций примеси вблизи ординат чистых компонентов A и B.

Найдем первые производные от функций k и $\varkappa$ по температуре:

$$\frac{\partial k}{\partial T} = -\frac{L_B}{RT^2}\exp\left[\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right)\right] < 0 \qquad (9)$$

и

$$\frac{\partial \varkappa}{\partial T} = -\frac{L_A}{RT^2}\exp\left[\frac{L_A}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_A}\right)\right] < 0, \qquad (10)$$

если $L_B > 0$ и $L_A > 0$. Поэтому функции k и $\varkappa$ являются убывающими функциями температуры и не имеют экстремумов. Их графики в координатах $k - T$ и $\varkappa - T$ выпуклы в сторону оси температур, что вытекает из рассмотрения вторых производных:

$$\frac{\partial^2 k}{\partial T^2} = \frac{L_B}{RT^3}\left(2+\frac{L_B}{RT}\right)\exp\left[\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right)\right] > 0 \qquad (11)$$

и

$$\frac{\partial^2 \varkappa}{\partial T^2} = \frac{L_A}{RT^3}\left(2+\frac{L_A}{RT}\right)\exp\left[\frac{L_A}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_A}\right)\right] > 0. \qquad (12)$$

На рис. 1 представлена зависимость коэффициентов распределения k и $\varkappa$ от температуры. Из уравнений (5)—(8) следует, что если $T_A < T_B$, то коэффициент распределения k компонента A больше единицы, а коэффициент распределения $\varkappa$ компонента B меньше единицы. Если $T_A > T_B$, то $k < 1$ и $\varkappa > 1$.

Взаимно исключая из уравнений (3) и (4) переменное значение температуры, получаем уравнение, связывающее между собой значения коэффициентов распределения k и $\varkappa$ при одинаковых температурах:

$$\frac{R}{L_B}\ln k + \frac{1}{T_B} = \frac{R}{L_A}\ln\varkappa + \frac{1}{T_A}. \qquad (13)$$

Отсюда

$$k = \varkappa^{L_B/L_A}\exp\left[\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T_A}-\frac{1}{T_B}\right)\right], \qquad (14)$$

или

$$k = \beta \varkappa^{\alpha}, \tag{15}$$

где

$$\alpha = \frac{L_B}{L_A}$$

и

$$\beta = \exp\left[\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)\right]. \tag{16}$$

Эта зависимость имеет вид, представленный на рис. 2.

Если, как это обычно делается в практических расчетах, линии фазового равновесия вблизи ординат чистых компонентов принять за прямолинейные, т. е. за касательные к истинным кривым фазового равновесия

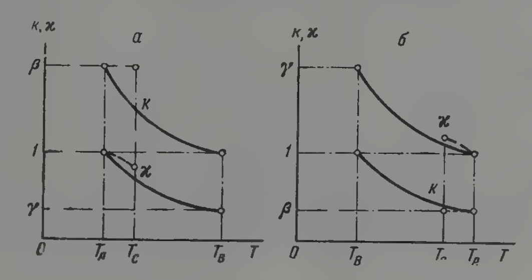


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения k и $\varkappa$ от температуры a — при $T_B > T_A$ и $б$ — при $T_B < T_A$.

$$\beta = \exp\left[\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)\right] \text{ и } \gamma = \exp\left[\frac{L_A}{R}\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right)\right]$$

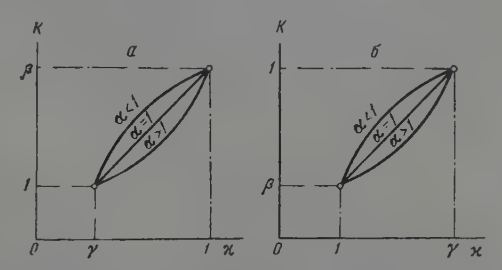


Рис. 2. Связь коэффициентов распределения k и $\varkappa$. a — при $T_B > T_A$ и $б$ — при $T_B < T_A$.

$$\alpha = \frac{L_B}{L_A}, \quad \beta = \exp\left[\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)\right] \text{ и }$$

$$\gamma = \exp\left[\frac{L_A}{R}\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right)\right]$$

в точках T_A и T_B, то можно показать, что коэффициент распределения K оказывается не зависящим от температуры. Кроме того, нетрудно показать, что коэффициент распределения $\varkappa$ в этом случае является дробно-линейной функцией температуры.

Зависимость k и $\varkappa$ от температуры при сделанных допущениях графически представлена на рис. 1 в виде штриховых линий.

Исходя из уравнений (3) и (4) можно оценить величину ошибок в определении коэффициентов k и $\varkappa$, возникающих вследствие пренебрежения криволинейностью линий фазового равновесия.

Величина относительной ошибки в случае коэффициента k

$$\varepsilon_k = 1 - \exp\left[\frac{L_B}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad (17)$$

зависит от разницы температур и величины теплоты плавления примеси. Кроме того, если $T > T_A$, то $\varepsilon_k < 0$ и, если $T < T_A$, то $\varepsilon_k > 0$.

В случае коэффициента $\varkappa$ относительная ошибка имеет величину

$$\varepsilon_\varkappa = 1 - \mu \cdot \exp\left[\frac{L_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right)\right], \qquad (18)$$

где μ — коэффициент, зависящий от разности температур T и T_A и углов наклона линий фазового равновесия к оси температур.

Можно также отметить (см. рис. 1), что в случае возрастания температур фазового превращения при введении примесей меньшая ошибка вносится при использовании коэффициентов распределения $\varkappa$, а в случае убывания — при использованиия коэффициента распределения k.

Проведенный анализ связи коэффициентов распределения k и $\varkappa$ между собой и с температурой позволит облегчить работу в направлении приложения уравнений термодинамической теории растворов к решению практических задач и изучения отклонений реальных систем от идеальных.

Выводы

1. Приведен математический анализ уравнения температурной зависимости коэффициентов распределения, выраженных через концентрации примеси и через концентрации основного компонента.

2. Установлена взаимная связь между коэффициентами распределения, выраженными через концентрации примеси и основного компонента.

3. Указанные задачи рассмотрены для двух случаев: а) ход линий фазового равновесия описывается уравнениями ван Лаара для идеальных растворов и б) ход линий фазового равновесия принимается линейным.

Институт цветных металлов
им. М. И. Калинина

Поступила
13.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 319—320.

RELATION BETWEEN DISTRIBUTION COEFFICIENTS EXPRESSED THROUGH THE CONCENTRATIONS OF THE VARIOUS COMPONENTS

V. N. Vigdorovich and *A. E. Vol'pyan* (*Moscow*)

Summary

A mathematical analysis of the temperature dependence and mutual relationship of the distribution coefficients expressed through the concentration of the impurity (k) and of the principal component (χ) has been presented.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXV 1961 № 3

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПЛЕНКИ НА СПЛАВООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ХРОМА С ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев и Н. Л. Климасенко

Электроосаждение хрома из водных растворов хромовой кислоты в отличие от выделения других металлов протекает в очень своеобразных условиях; осаждение металла происходит лишь при наличии чужеродных анионов. В предыдущей работе [1] было показано, что чужеродные анионы способствуют образованию на поверхности катода пленки. Возникающая пленка резко тормозит процесс восстановления ионов водорода, а также шестивалентного иона хрома до трехвалентного состояния, и тем самым способствует восстановлению шестивалентного иона хрома до металлического. Нами предполагалось [2], что в состав пленки входит как хромат-ион, так и продукты его неполного восстановления, а также вводимые в электролит чужеродные анионы. Осаждение металлического хрома происходит при этом не из ионов раствора, а из продуктов, образующих пленку *.

В работе [3] было показано, что наличие пленки на поверхности электрода является причиной, препятствующей восстановлению более положительных ионов, находящихся в электролите, чем хромат-ионы. Нами было предположено, что если ввести сложный ион металла в виде анионов, последний будет входить в состав пленки, а следовательно, и может восстанавливаться на поверхности электрода. Действительно, таким способом были получены сплавы Cr — Mn, Cr — Re, Cr — Se [4].

В связи с этим представляет интерес исследование влияния состава пленки на скорость восстановления ионов. Поскольку селен является аналогом серы, естественно было ожидать, что селеновая кислота сама будет выполнять функции чужеродных анионов в растворе хромовой кислоты и способствовать образованию пленки на поверхности катода.

Для проверки этого предположения нами была изучена поляризация катода в присутствии селеновой кислоты.

На рис. 1 представлена поляризационная кривая, полученная в растворе, содержащем 2,5 *моль/л* CrO_3 и 0,025 *моль/л* селеновой кислоты на золотом катоде (кривая *1*). Для сравнения была изучена кривая в растворе хромовой кислоты той же концентрации, но содержащей в виде добавки 0,025 *моль/л* серной кислоты (кривая *2*). Кривая *3* представляет зависимость плотности тока от потенциала электрода в отсутствие добавок чужеродных анионов. Как видно из рис. 1, действие селеновой кислоты на электродный процесс при электровосстановлении хромовой кислоты принципиально не отличается от действия серной кислоты. Селеновая кислота, так же как и серная [5], способствует реакции восстановления $Cr^{6+} \to Cr^{3+}$ на участке кривой *abc*, кроме того, способствует образованию прикатодной пленки на участке *bc*, о чем, в частности, свидетельствует

* Следует отметить, что процесс восстановления хромовой кислоты при различных потенциалах протекает по разным механизмам. Очень часто исследуя поляризационную кривую в определенной области потенциала, результаты механически переносят на всю область кривой.

смещение участка *cd* кривой *1* в более отрицательную сторону по сравнению с участком *c'd'* кривой *3*.

Приведенные выше экспериментальные результаты показывают, что селеновая кислота играет такую же роль, как и добавки анионов SO_4^{2-}. Электролиз хромовой кислоты (2,5 *моль/л*) в присутствии 0,25 *моль/л* селеновой кислоты без других чужеродных анионов показал, что в этом случае на катоде осаждается сплав хрома с селеном, так же как в присутствии серной кислоты. Далее обнаружилось, что сплав хрома с селеном можно получить и при введении в раствор селенистой кислоты вместо селеновой. Таким образом селеновая и селенистая кислоты могут заменять

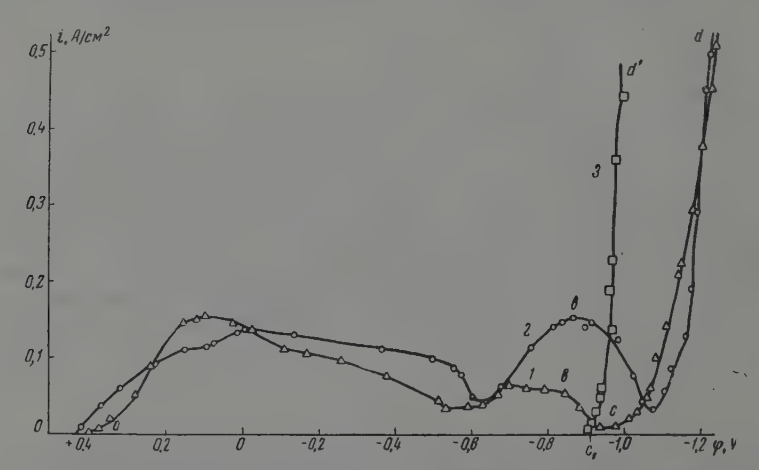


Рис. 1. Зависимость плотности тока от величины поляризации электрода в присутствии добавок различных анионов. Кривая *1* — 2,5 *моль/л* CrO_3 + 0,025 *моль/л* SeO_3. Кривая *2* — 2,5 *моль/л* CrO_3 + 0,025 *моль/л* H_2SO_4. Кривая *3* — 2,5 *моль/л* CrO_3

чужеродные анионы. Состав полученного сплава хрома с другими элементами будет зависеть от соотношения разряжающихся компонентов в прикатодной пленке, которое зависит от соотношения ионов в растворе. Это также объясняет тот факт, что при хромировании существенны не абсолютные концентрации вещества, а соотношение этих концентраций в растворе.

С изменением концентрации компонентов в растворе должно изменяться соотношение ионов в пленке, и, следовательно, состав сплава. Однако с увеличением концентрации селеновой кислоты в электролите содержание последней в пленке увеличивается до определенного предела, так как основным пленкообразующим веществом является хромовая кислота, и специфичность данного процесса связана с нею. Дальнейшее увеличение концентрации селеновой кислоты в растворе не оказывает влияния на изменение ее концентрации в пленке. Естественно, что скорость восстановления ионов селена будет пропорциональна концентрации селена в пленке, а не концентрации его ионов в растворе.

Для проверки этого предположения было изучено изменение состава сплава Cr — Se с изменением концентрации селеновой кислоты в 2,5 *М* растворе хромовой кислоты. Опыты проводились при плотности тока 0,50 А/см² и 20° на платиновых электродах. Результаты экспериментов представлены на рис. 2, который показывает, что процентное содержание селена в сплаве увеличивается при увеличении концентрации селеновой кислоты в растворе до 0,15 *моль/л*. При дальнейшем увеличении концент-

рации селеновой кислоты состав сплава Cr — Se, как и следовало ожидать, практически не изменяется. Из рис. 2 видно, что аналогичная закономерность наблюдается при замене селеновой кислоты селенистой. При этом процентное содержание селена в сплаве в последнем случае значительно меньше.

Как отмечалось выше, вместе с ионом хрома может разряжаться также марганец при введении в электролит в виде иона MnO_4^-. Поскольку марганцевая кислота является довольно сильной кислотой, естественно, возникал вопрос, не может ли перманганат-ион служить заменителем чужеродных

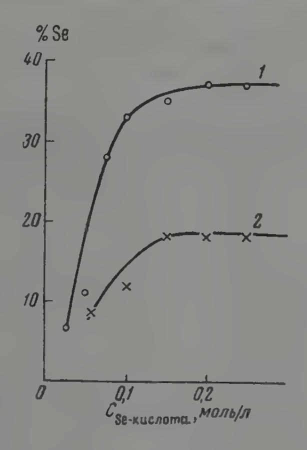


Рис. 2. Влияние концентрации селеновой (*1*) и селенистой (*2*) кислот на состав сплава Cr — Se

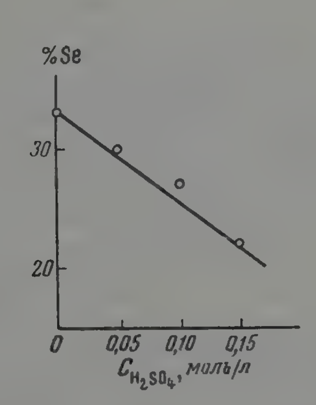


Рис. 3. Зависимость состава сплава Cr — Se от концентрации серной кислоты

анионов. При экспериментальной проверке выяснилось, что перманганат-ион не способствует электровосстановлению хромовой кислоты ни до трехвалентного, ни до металлического хрома, и форма поляризационной кривой в его присутствии не изменяется.

Как показывают эти опыты, способность образовывать пленку определяется прежде всего природой анионов. При этом количество анионов в пленке ограничено определенным пределом. Очевидно, что при частичной замене одних анионов другими происходит уменьшение количества каждого из них, что в свою очередь должно оказывать влияние на состав сплава.

Для проверки этого предположения было изучено влияние концентрации серной кислоты на процентное содержание селена в сплаве Cr — Se. Электроосаждение сплава производилось из раствора, содержащего 2,5 *моль/л* хромовой и 0,1 *моль/л* селеновой кислоты. Выбор концентрации селеновой кислоты был обусловлен тем, чтобы избежать избытка селеновой кислоты. Результаты опытов приведены на рис. 3.

Как видно из рисунка, при добавлении серной кислоты к раствору хромовой и селеновой кислот электролитический осадок обедняется селеном. Это указывает на уменьшение восстановления скорости ионов селена, что связано с частичым замещением в пленке селеновой кислоты серной.

При электроосаждении марганца вместе с хромом в присутствии перманганат-ионов в растворе наблюдается, по-видимому, иная картина. Перманганат-ион по своим свойствам, обусловленным положением марганца в периодической системе, более примыкает к хромат-ионам, чем к к ионам селена. Поэтому перманганат-ионы могут принимать участие в образовавшейся уже пленке, замещая в ней часть хромат-ионов. Следует

отметить, что обычно сближение сильно отличающихся по потенциалам выделения металлов при сплавообразовании достигается при помощи комплексообразования. В случае же получения сплавов на основе хрома из хромовокислых растворов регулирующим моментом является состав прикатодной пленки, позволяющей одновременно осаждать вещества с совершенно различными потенциалами. Следовательно, при наличии пленки на поверхности электрода, состоящей из различных ионов, можно получить многокомпонентный хромовый сплав.

Выводы

1. Восстановление ионов при электроосаждении хрома происходит из ионов, образующих пленку на поверхности катода, а не непосредственно из ионов электролита.

2. Необходимой составной частью пленки, образующейся на катоде, являются анионы определенного типа, концентрация которых ограничена некоторым пределом.

3. Скорость восстановления ионов определяется концентрацией ионов не в электролите, а в пленке.

Институт физической химии
Академия наук СССР

Поступила
13.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, Изв. АН СССР, № 7, 1959; Вопросы теории хромирования, Вильнюс, 1959.
2. Д. Н. Усачев, Н. Л. Климасенко, А. Т. Ваграмян, Докл. АН СССР, 127, 1959.
3. C. Kasper, J. Res. Nat. Bur. Standards, 9, 353, 1932.
4. Д. Н. Усачев, А. Т. Ваграмян, Ж. физ. химии, 32, 1900, 1958.
5. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, Докл. АН СССР, 98, 605, 1954.

EFFECT OF FILM COMPOSITION ON ALLOY FORMATION DURING DEPOSITION WITH OTHER ELEMENTS

A. T. Vagramyan, D. N. Usachev and *N. L. Klimasenko (Moscow)*

Summary

Ionic reduction during electrodeposition of chromium takes place with ions of the surface film and not directly with ions of the electrolyte. Anions of a definite type are a necessary component of the film formed at the cathode. The concentration of these ions is confined to a certain limit. The rate of reduction of the ions is determined by the concentration of the ions in the film and not in the electrolyte.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СО СТРУКТУРОЙ ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ *

О. В. Крылов и Е. А. Фокина

Несколько лет назад С. З. Рогинским и одним из авторов было выдвинуто предположение [1, 2] о том, что в ряде случаев катализ на полупроводниках протекает в области их собственной проводимости, т. е. при температуре достаточно высокой, чтобы примеси и структурные дефекты оказывали слабое влияние на электронные и каталитические свойства. Для этих температур можно ожидать закономерную зависимость каталитических свойств полупроводников от положения составляющих их элементов в периодической системе Менделеева. На примере дегидрирования изопропилового спирта было показано [2], что в ряду соединений: ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, энергия активации дегидрирования закономерно уменьшается, а каталитическая активность растет. Одновременно изменяются электронные характеристики: в этом же направлении уменьшается разность электроотрицательностей, т. е. падает доля ионной составляющей химической связи, падает ширина запрещенной зоны, растет диэлектрическая проницаемость. На основании этих данных были высказаны предположения о причинной связи между электронными и каталитическими свойствами и были даны критерии катализа в области собственной проводимости [1]. Полученные закономерности интересно было проверить на примере полупроводников с малой шириной запрещенной зоны. Такими полупроводниками, получившими за последнее время широкое распространение [3—5], являются элементы IV группы периодической системы Ge, Si, серое олово и бинарные соединения, образованные элементами, равноотстоящими от четвертой группы в периодической системе: $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$. Для изучения зависимости каталитической активности полупроводников от положения образующих их элементов в периодической системе в особенности интересны так называемые изоэлектронные ряды: A^{IV}, $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{I}B^{VI}$. Например, все соединения изоэлектронного ряда Ge, GaAs, ZnSe, CuBr обладают решеткой типа цинковой обманки и параметры их решеток совпадают (лежат в интервале 5,64 ÷ 5,68 Å). Ширина запрещенной зоны закономерно растет от Ge к CuBr, что вызвано увеличением степени ионного характера химической связи. Таким образом и изменение каталитических свойств в этих рядах, если катализ не обусловлен структурными дефектами или примесями, должен непосредственно определяться шириной запрещенной зоны или характером химической связи.

Каталитические свойства первого члена изоэлектронного ряда элементарного германия были подробно изучены В. М. Фроловым и С. З. Рогинским совместно с одним из авторов [6, 7]. Первое краткое сообщение о наших данных по каталитическим свойствам соединений типа $A^{III}B^{V}$ было сделано на Конференции по физике и физико-химии катализа в марте 1958 г. [8]. В 1957—1958 гг. было опубликовано не-

* Доложено на Совещании по каталитическим и химическим свойствам новых полупроводников в Институте физической химии АН СССР 19 мая 1959 г.

сколько статей Шваба и его сотрудников [9—12], по каталитическим свойствам Ge, Si и соединений типа $A^{III}B^{V}$: InSb, InAs и AlSb. Шваб воспользовался этими соединениями, которые легко получить как в виде электронного, так и в виде дырочного полупроводника, для проверки развиваемой им концепции о «донорных» и «акцепторных» реакциях: лимитирующая стадия первых заключается в переходе электронов от реагентов к катализатору, а вторых — в переходе электронов катализатора к реагенту. Для всех трех изученных реакций: гидрирования этилена, дегидрирования муравьиной кислоты и дегидрирования этилового спирта оказалось, что кажущаяся энергия активации на электронных полупроводниках была немного выше, чем на дырочных (за двумя исключениями). Отсюда Шваб делает вывод о донорном характере изученных реакций. Зависимости энергии активации E от количества введенной добавки («степени легирования») найдено не было.

Экспериментальная часть

В качестве основной группы катализаторов были взяты вещества изоэлектронного ряда германия: Ge, GaAs, ZnSe, CuBr. Изучены также вещества типа $A_2^{III}B_3^{VI}$: Ga_2Se_3 и Ga_2Te_3, которые также кристаллизуются в системе цинковой обманки, но часть (1/3) катионных узлов которых, расположенных статистически, остается свободной. Эти вещества, как показали Н. А. Горюнова, В. С. Григорьева и другие [13], могут образовывать твердые растворы с соединениями типа $A^{III}B^{V}$. Такими, например, являются изученные нами вещества $GaAs \cdot Ga_2Se_3$ и $3GaAs \cdot Ga_2Se_3$, которые также можно отнести к ряду германия. Вещества типа $A^{III}B^{V}$, $A_2^{III}B_3^{VI}$ и их соединения были синтезированы и любезно предоставлены нам Н. А. Горюновой, которой мы выражаем искреннюю признательность. Среди изученных веществ были электронные (Ge, GaAs, $GaAs \cdot Ga_2Se_3$) и дырочные (Ga_2Se_3, Ga_2Te_3) полупроводники. Образцы (кроме ZnSe и CuBr) имели вид спекшихся агрегатов и перед проведением реакции растирались в агатовой ступке.

В качестве модельных реакций были взяты реакции разложения изопропилового спирта и разложения гидразина. Из двух направлений разложения изопропилового спирта:

$$C_3H_7OH \nearrow CH_3COCH_3 + H_2, \quad (1)$$

$$C_3H_7OH \searrow C_3H_6 + H_2O, \quad (2)$$

для полупроводниковых катализаторов характерно дегидрирование, которое Шваб относит к реакциям донорного типа. Из двух основных направлений разложения гидразина:

$$N_2H_4 \nearrow N_2 + 4\,NH_3 \quad (3)$$

$$N_2H_4 \searrow N_2 + 2H_2, \quad (4)$$

для полупроводников характерно первое, которое, согласно измерениям контактной разности потенциалов при распаде гидразина на германии, проведенным в нашей лаборатории Ю. Н. Руфовым [14], по-видимому, является акцепторной реакцией (если эта классификация вообще справедлива). Изменение работы выхода при разложении гидразина на германии, а также обнаруженный нами на некоторых катализаторах выход в объем реакции разложения гидразина до $N_2 + 4NH_3$ говорят об электронном механизме процесса.

На большинстве применявшихся нами образцов изучалась реакция в адсорбированном слое. Навеска катализатора (обычно 2 *г*) помещалась в реакционный сосуд и откачивалась в течение нескольких (3—6) часов в вакууме при 300—400°. После этого при температуре реакции адсорбировалось определенное количество изопропилового спирта или гидразина, и проводилась каталитическая реакция. Продукты реакции откачивались в объем около 100 *см*³, где измерялась кинетика нарастания их давления. Анализ продуктов производился вымораживанием жидким азотом, твердой углекислотой, твердым *н*-пропиловым спиртом. Дополнительный анализ на водород производился пропусканием через нагретый Pd-капилляр. На германии реакция изучалась в статических условиях по падению давления в том же объеме, где находился и катализатор.

Данные по каталитическому разложению гидразина дважды докладывались нами [14, 15], а поэтому здесь излагаются менее подробно. Каталитические свойства германия также подробно описаны ранее [6, 7].

Германий — наиболее активный из всех изученных нами катализаторов. Разложение изопропилового спирта протекало на нем с заметной скоростью при 170°, энергия активации равна 12—20 *ккал*. Разложение гидразина шло уже при комнатной температуре. Энергия активации разложения гидразина на высокоомном *n*-Ge равна 22 *ккал/моль*, на высокоомном *p* - Ge была получена близкая величина, на окисленном образце Ge — около 17 *ккал/моль*, но сильно снизилась и скорость реакции.

На рис. 1 приведены кинетические кривые разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на первом изоэлектронном аналоге германия — мышьяковистом галлии GaAs. Анализ продуктов реакции показал, что они содержат водород и ацетон, т. е. в изученной области температур (130—275°) протекает почти чистое дегидрирование спирта. Это позволило изучать кинетику дегидрирования по суммарному газовыделению без вымораживания продуктов реакции, так как применение жидкого азота приводило к десорбции с поверхности катализатора дополнительного количества спирта, что затрудняло приведение начального количества адсорбированного спирта к одинаковой величине и таким образом препятствовало расчетам энергии активации. Принятая нами методика дала возможность получить достаточно воспроизводимые данные. Отравления катализатора почти не наблюдалось. На рис. 2 приведены кинетические кривые разложения изопропилового спирта на GaAs при 200° (к этой температуре мы возвращались как к стандарту после серии измерений при других температурах, цифра — номер опыта); опыт *22* был проведен после трехчасового прокаливания GaAs на воздухе при 300°. Практическое совпадение с кривой опыта *17* показывает, что отравления активных центров, в результате, например, окисления GaAs, при этом не наблюдается. Энергия активации E, как и в других случаях, рассчитывалась по зависимости времени достижения одинаковых степеней превращения (при примерно постоянном начальном заполнении) от обратной температуры. Ниже 220°, $E \approx 13$—15 *ккал/моль*, выше 225°, $E \approx 20$—25 *ккал/моль* (возрастая в процессе реакции в адсорбционном слое).

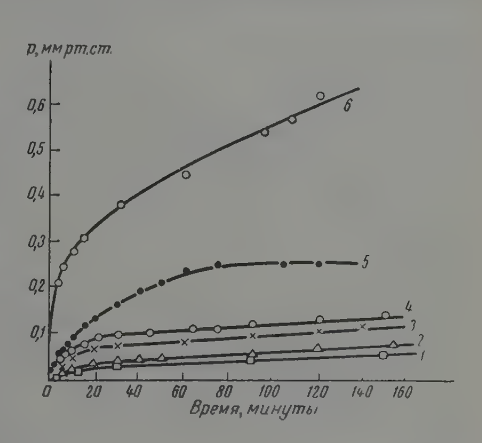


Рис. 1. Кинетические кривые разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на GaAs: *1* — 100°; *2* — 150°; *3* — 175°; *4* — 225°; *5* — 250°; *6* — 275°

Разложение гидразина протекало с удовлетворительной скоростью на GaAs при 100—200°. Кинетические кривые здесь не приводятся, так как они уже проводились ранее [15]. Энергия активации распада N_2H_4 на GaAs около 16,5 *ккал*. Следует, однако, отметить, что разложение гидразина протекало на этом и на других катализаторах при сильно нестационарном режиме. Это затрудняло вычисление энергии активации. Поэтому более показательными величинами для разложения гидразина являются скорость и температура начала реакции.

На рис. 3 приведены кинетические кривые разложения изопропилового спирта на Ga_2Se_3. Реакция протекает со скоростью, удобной для измерения при 100—250°. Скорость реакции близка к скорости реакции на GaAs, однако, поверхность Ga_2Se_3 была примерно в 10 раз больше, чем GaAs. Кроме того, в отличие от данных на Ge и GaAs, реакция в зна-

чительной степени протекала в сторону дегидрации и, по-видимому, других побочных реакций. При 150° степень дегидрирования составляла 31%, при 200° – 24%, при 250 – 17%. Энергия активации реакции, определенная по кривым дегидрирования, составляла 14—19,5 *ккал/моль* (в зависимости от степени заполнения). Порядок реакции для этого катализатора (и для многих других) характерен для процессов, идущих с торможением; кинетические кривые спрямляются в координатах $p - \lg t$. Разложение гидразина на Ga_2Se_3 протекает с удовлетворительной скоростью при 125—200°.

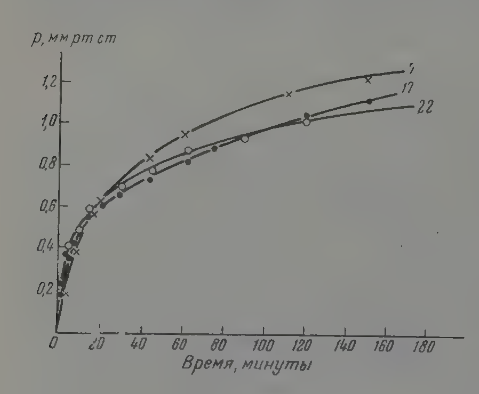


Рис. 2. Кинетические кривые разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на GaAs при 200°. Номер на кривой соответствует номеру опыта. Опыт 22 проведен после прокаливания GaAs на воздухе при 200°

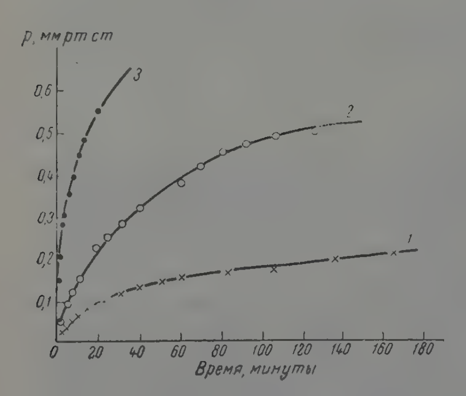


Рис. 3. Кинетические кривые разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на Ga_2Se_3

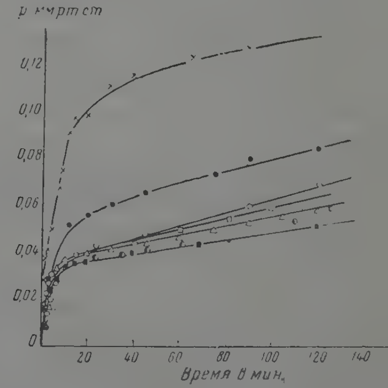


Рис. 4. Кинетические кривые разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на Ga_2Te_3: ■ — 20; □ — 75; ○ — 100, ● — 175, × — 225

На рис. 4 приведены кинетические кривые разложения изопропилового спирта на теллуристом галлии Ga_2Te_3. Реакция заметна при очень низких температурах, даже при 0°, причем с ростом температуры скорость реакции очень медленно растет при низких температурах и сравнительно быстро при высоких температурах (то же наблюдалось и для GaAs). Реакция протекала на 100% в сторону дегидрирования. На рис. 5 изображены кривые, по которым нами производился расчет энергии активации. Точка перегиба 145°. Ниже этой точки $E \approx 2 \div 3$ *ккал*, выше $\approx 11 \div 19$ *ккал/моль*. Следует отметить, что после проведения серии опытов скорость реакции на Ga_2Te_3 уменьшилась на 10–15%, а на холодной

стенке прибора (после проведения реакции при 0°) был обнаружен черный неидентифицированный продукт. Гидразин на Ga_2Te_3 также разлагается при низких температурах (100—200°). Энергии активации разложения гидразина на Ga_2Te_3 (как и на Ga_2Se_3) вычислить не удалось из-за значительного разброса точек.

Каталитическая активность соединений $GaAs \cdot Ga_2Se_3$ и $3GaAs \cdot Ga_2Se_3$ была изучена нами на примере разложения гидразина. Реакция шла с удовлетворительной скоростью при 100° в направлении образования $N_2 + 4NH_3$ (так же как и на других полупроводниках). Скорость реакции была несколько выше, чем на GaAs и Ga_2Se_3.

Данные по разложению изопропилового спирта на ZnSe и ZnTe опубликованы нами ранее [16]. На этих катализаторах реакция протекала с большой скоростью при низких температурах. Однако удельная поверхность ZnSe была очень высокой (165 *м²/г*), т. е. на 2—3 порядка превосходила поверхность других катализаторов, и, таким образом, действительная каталитическая активность, отнесенная к единице поверхности, была ниже, чем активность перечисленных ранее веществ.

Рис. 5. Зависимость логарифма времени достижения различных степеней разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на Ga_2Te_3 от обратной температуры

Активность ZnTe была очень высокой. Специально проведенная работа [16] показала, что высокая каталитическая активность ZnTe и Ga_2Te_3 не вызвана примесью свободного теллура.

На последнем члене изоэлектронного ряда германия — бромистой меди — реакция разложения изопропилового спирта протекала с заметной скоростью при 200— 270°. Реакция протекает в сторону дегидрирования при 200° на 61%, при 270° на 36%, т. е. с ростом температуры степень дегидрирования падает. Энергия активации реакции в зависимости от степени заполнения изменяется от 26 до 31 *ккал/моль*. Разложение гидразина наблюдалось при температуре выше 250°. Протекание той и другой реакции на CuBr было осложнено побочными химическими изменениями самого катализатора, с образованием частично металлической меди. Скорость разложения гидразина на CuBr возрастала со временем проведения каталитического опыта, скорость разложения изопропилового спирта уменьшалась.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приводится сводка данных наших опытов по каталитическим свойствам изученных нами соединений со структурой цинковой обманки. Для разложения изопропилового спирта приводятся значения интервала изменений энергии активации дегидрирования спирта, температурной области каталитической реакции и относительной каталитической активности при 200° (обратные времена полупревращения $1/\tau_{50\%}$, отнесенные к единице поверхности; значение этой величины для Ge принято за единицу).

Для разложения гидразина приводится температурный интервал реакции и энергии активации. Величины E, вычисленные по небольшому числу данных, заключены в скобки. Здесь же приводятся удельные поверхности препаратов и тип проводимости там, где эти величины были нами проверены. Для сопоставления приведены значения параметра решетки в ангстремах и ширины запрещенной зоны в электронвольтах, взятые нами из [4].

Таблица 1

Каталитическая активность веществ со структурой сфалерита

Катализатор	Постоянная решетки, Å	Ширина запрещ. зоны, eV	Тип проводимости	Удельн. поверхн., $м^2/г$	Интерв. темпер. разложения изопропил. спирта	E дегидрирован. изо-C_3H_7OH, *ккал/моль*	Относит. каталитическ. активность при 200°	Интерв. темпер. разлож. гидразина	E разлож. гидразина, *ккал/моль*
Ge	5,65	0,78	*n*	0,5	170—200	12—20	1	20—120	2
GaAs	5,64	1,53	*n*	0,3	130—275	13—25	0,11	100—200	(16,5)
Ga_2Se_3	5,43	1,8	*p*	2,5	100—250	14—19,5	0,09	125—200	
$GaAs \cdot Ga_2Se_3$			*p*					90—110	
$3GaAs \cdot Ga_2Se_3$								100—175	
ZnSe	5,65	2,80		175	20—140	(16—23)	(0,02) *		
CuBr	5,68	2,94		0,2	200—270	26—31	0,01	250	
Ga_2Te_3	5,97	1,1	*p*	3	0—225	2—19	0,2	105—200	(4—5)
ZnTe	6,09	2,25		1	20—100				
ZnS	5,41	3,60		145	100—170	18—41		200—300	

* Экстраполяция.

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 1, показывает, что существует определенная симбатность в изменении каталитических и электронных свойств изученных твердых тел. В ряду соединений изоэлектронного ряда германия и его аналогов Ge, GaAs, ZnSe, CuBr, имеющих одинаковую кристаллическую структуру и весьма близкие параметры решетки, но различающихся шириной запрещенной зоны ΔU, каталитическая активность падает с ростом ширины запрещенной зоны, т. е. увеличение степени ионного характера связи ухудшает каталитические свойства полупроводника. На рис. 6 изображена диаграмма зависимости энергии активации дегидрирования изопропилового спирта на полупроводниках изоэлектронного ряда (изображен весь интервал изменения E при изменении степени заполнения) от половины ширины запрещенной зоны. Значения $\Delta U/2$ на этом графике для удобства сопоставления с величинами энергии активации выражены в ккалориях (величина ΔU из табл. 1 умножалась на 11,5). Кроме соединений изоэлектронного ряда Ge на рис. 6 приведены также данные для Ga_2Se_3, который отличается от этих соединений величиной постоянной решетки. На этой диаграмме можно видеть тенденцию к симбатному изменению энергии активации каталитической реакции и ширины запрещенной зоны полупроводникового катализатора. При этом угловой коэффициент зависимости $\Delta E - f(\Delta U/2)$ довольно близок к единице — угол наклона пунктирной прямой, проведенной нами на рисунке, равен 39°. О точном виде этой функции говорить нельзя, так как катализаторы сравнивались в разных условиях, имели разную поверхность, дисперсности, разное количество примесей; энергия активации вычислялась при разных степенях заполнения. Кроме того, на некоторых катализаторах наблюдалось отравление поверхности. В данное время можно говорить не об определенной зависимости, а лишь о тенденции к симбатному изменению ΔE и ΔU. Особенно отчетливо это видно на рис. 7, где показана зависимость относительной каталитической активности при 200°, отнесенной к единице поверхности, от ширины за-

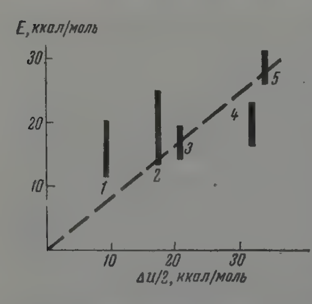


Рис. 6. Зависимость энергии активации дегидрирования изопропилового спирта от ширины запрещенной зоны в ряду: *1* — Ge; *2* — GaAs; *3* — Ga_2Se_3; *4* — ZnSe; *5* — CuBr

прещенной зоны. Аналогичные закономерности найдены для другой исследованной реакции — разложения гидразина, где получена линейная зависимость температуры начала заметной реакции от ширины запрещенной зоны. Конечно, не следует придавать количественного смысла такой линейности, получившейся на рис. 7 и 8, однако качественная закономерность возрастания каталитической активности с уменьшением ширины запрещенной зоны и степени ионного характера связи, подтверждающаяся для обеих исследованных реакций, показывает, что это — не случайное явление.

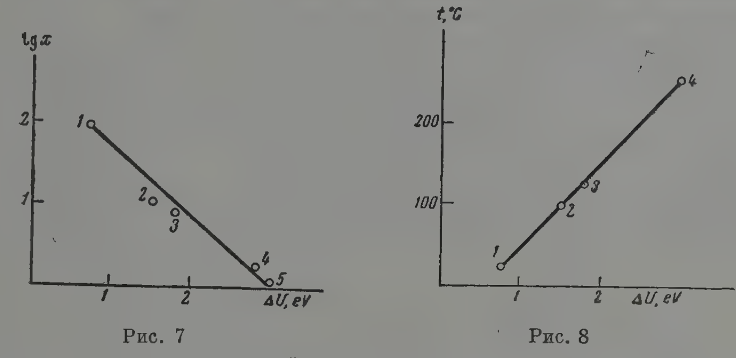


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Зависимость логарифма каталитической активности (обратного времени полупревращения), отнесенной к единице поверхности, для реакции дегидрирования изопропилового спирта от ширины запрещенной зоны в ряду: *1* — Ge; *2* — GaAs; *3* — Ga_2Se_3; *4* — ZnSe; *5* — CuBr

Рис. 8. Зависимость температуры начала каталитической реакции разложения гидразина от ширины запрещенной зоны в ряду: *1* — Ge; *2* — GaAs; *3* — Ga_2Se_3; *4* — CuBr

В вертикальных рядах, например при переходе от ZnS к ZnSe и ZnTe [2] и от Ga_2Se_3 к Ga_2Te_3, также наблюдается рост каталитической активности и падение энергии активации с уменьшением ширины запрещенной зоны, т. е. степени ионного характера химической связи, хотя здесь явление осложнено одновременным изменением параметра кристаллической решетки.

Рассматривая найденные закономерности, мы видим, что они удовлетворяют предложенным ранее критериям катализа в области собственной проводимости [1] (связь каталитических свойств полупроводника с положением элементов в периодической системе Менделеева; слабая зависимость от структурно-чувствительных свойств; связь каталитической активности с ΔU; большие различия предэкспоненциального множителя; сглаживание различий между *n*- и *p*-полупроводниками). При низких температурах на GaAs и Ga_2Te_3 возможно протекание реакции в области примесной проводимости, по-видимому этим вызвано резкое падение E при низких температурах. Надо отметить, что ни в одном случае в наших опытах не происходило снижение энергии активации при повышении температуры (как у Шваба на AlSb) — явления, трудно объяснимого теоретически с электронных позиций, что делает Шваб [12], и, возможно, обязанного диффузионному режиму (следует отметить, что исходные кинетические данные в работах Шваба не приводятся, приводятся лишь значения E и интервалы температур).

Если принять правильным предположение, сделанное в начале статьи, что дегидрирование спирта — донорная реакция, а разложение гидразина — акцепторная реакция, то полученные данные об одинаковых закономерностях изменений каталитической активности изученных веществ по

отношению к обеим реакциям также говорят в пользу представлений о катализе в области собственной проводимости.

Следует указать, что представления Шваба (аналогичные представления развивал Гарнер [17]) о донорных и акцепторных реакциях нуждаются в серьезных уточнениях и пересмотре, по крайней мере для изученных систем. Например, согласно Швабу [9] донорная реакция должна ускоряться полупроводниками *p*-типа и твердыми кислотными катализаторами. В то же время, по нашим данным [2, 18] и по данным ряда других исследователей [19], дегидрирование спирта, отнесенное Швабом [9] к донорным реакциям, катализируется полупроводниками *p*- и *n*-типа и твердыми основаниями. Акцепторные реакции по Швабу ускоряются *n*-полупроводниками и твердыми основаниями. По нашим данным [14, 15] разложение гидразина до N_2 и NH_3 ускоряется *p*- и *n*- полупроводниками, а также твердыми кислотами. Дальнейшая проверка этих представлений должна производиться с варьированием типа проводимости изученных полупроводников и с измерением типа проводимости и работы выхода электрона во время каталитической реакции.

В заключение приводим таблицу изученных в настоящее время полупроводниковых катализаторов со структурой вюрцита и сфалерита. Изученные нами вещества заключены в прямоугольник.

Таблица 2

Номер группы	IV	V	VI	VII
I				CuBr (AgBr) (AgCl)
II			ZnS, CdSe, MgO ZnSe, CdTe, ZnO ZnTe, HgS, CdO CdS, BeO, HgO	
III		GaAs, InSb GaN, AlSb InAs	Ga_2O_3, Ga_2Se_3 Ga_2S_3, Ga_2Te_3	
IV	Ge Si			

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинскому за ряд ценных советов и указаний.

Выводы

1. Изучено разложение изопропилового спирта и разложение гидразина в адсорбционном слое на катализаторах: GaAs, Ga_2Se_3, GaAs ·Ga_2Se_3 3GaAs ·Ga_2Se_3, Ga_2Te_3, CuBr.

2. На указанных катализаторах разложение изопропилового спирта протекает при температурах 130—270° в основном в направлении дегидрирования. Разложение гидразина устойчиво протекает при 90—250° в основном в сторону образования аммиака и азота.

3. Рассмотрены закономерности изменения каталитических свойств в изоэлектронном ряду германия и его аналогов. Показано, что в ряду Ge, GaAs, ZnSe, CuBr одновременно с увеличением ширины запрещенной зоны (т. е. с возрастанием ионного характера связи) уменьшается каталитическая активность и наблюдается тенденция к росту энергии активации

каталитической реакции. Аналогичные закономерности наблюдаются при переходе от ZnTe к ZnSe и ZnS и при переходе от Ga_2Te_3 к Ga_2Se_3.

4. Полученные закономерности характерны для катализа в области собственной проводимости. При низких температурах, когда на GaAs и Ga_2Te_3 происходило снижение энергии активации, вероятно протекание катализа в области примесной проводимости.

Институт физической химии
Академия наук СССР

Поступила
15.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, 118, 523, 1958.
2. О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 1, 17, 1959.
3. Н. А. Горюнова, Изв. АН СССР, Сер. физ., 21, 120, 1957.
4. Н. А. Горюнова, Диссертация ИОНХ АН СССР, 1958.
5. H. Welker, H. Weisz, Solid State Physics, N. Y., 3, 1, 1956.
6. О.В. Крылов, С. З. Рогинский, В. М. Фролов, Докл. АН СССР, 111, 623, 1956.
7. В. М. Фролов, О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, 126, 107, 1959.
8. О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Е. А. Фокина, Тр. Конференции по физике и физико-химии катализа, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 10, 102, 1960.
9. G.-M. Schwab, Semiconductors surface physics, Philadelphia, стр. 283, 1957.
10. G.-M. Schwab, Advances in Catalysis, N. Y., 9, 229, 1957.
11. G.-M. Schwab, G. Greger, Z. phys. Chem. (N. F.), 13, 248, 1957.
12. G.-M. Schwab, G. Greger, S. Krawczynski, J. Penzkofer, Z. phys. Chem. (N. F.), 15, 363, 1958.
13. Н. А. Горюнова, В. С. Григорьева, Б. М. Коноваленко, С. М. Рывкин, Ж. техн. физики, 25, 1675, 1955.
14. О. В. Крылов, В. М. Фролов, Е. А. Фокина, Ю. Н. Руфов, Сб. Kataliza i kinetika chemiczna, Warszawa, 100, 1960.
15. О. В. Крылов, В. М. Фролов, Е. А. Фокина, Ю. Н. Руфов, VIII Менделеевский съезд, Секция физ. химии, стр. 172, Изд-во АН СССР, М., 1958.
16. О. В. Крылов, М. Я. Кушнерев, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 12, 1413, 1958.
17. W. E. Garner, Advances in Catalysis, N. Y., 9, 169, 1957.
18. О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Докл. АН СССР, 120, 333, 1958.
19. К. И. Матвеев, Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа, 8, 165, 1955.

CATALYTIC PROPERTIES OF NEW SEMICONDUCTORS WITH THE STRUCTURE OF ZINC BLENDE

O. V. Krylov* and *E. A. Fokina (*Moscow*)

Summary

The decomposition of isopropyl alcohol and of hydrazine in the adsorption layer of the catalysts: GaAs, Ga_2Se_3, $GaAs \cdot Ga_2Se_3$, $3GaAs \cdot Ga_2Se_3$, Ga_2Te_3, and CuBr has been investigated. Decomposition of the former takes place at 130—270° and proceeds mainly in the direction of dehydrogenation. The decomposition of hydrazine proceeds smoothly at 90—250° mainly in the direction of ammonia and nitrogen formation. The correlations in catalytic properties in the isoelectronic series of germanium and its analogs have been examined. It has been shown that in the series Ge, CaAs, ZnSe and CuBr concurrently with increase in width of the inhibited zone (i. e. with increase in the ionic character of the bond) the catalytic activity diminishes and there is tendency for a growth in activation energy of the catalytic reaction. Similar correlations are observed on passing from ZnTe to ZnSe and ZnS and from Ga_2Te_3 to Ga_2Se_3. The correlations are characteristic of catalysis in the region of intrinsic conductivity. At low temperatures when a fall in activation energy took place with GaAs and Ga_2Te_3 it is probable that catalysis proceeded in the region of impurity conductivity.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СУЛЬФАТНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

Н. В. Коровин и М. Н. Ронжин

В связи с высокой температурой плавления, низкой летучестью окислов, относительно высокой твердостью и химической стойкостью рения [1—3] рениевые покрытия могут, вероятно, найти применение для получения жаростойких, износостойких и химически стойких материалов.

Рений является переходным металлом, электроосаждение которого связано со значительными трудностями вследствие высокой энергии активации его разряда и относительно низкого перенапряжения водорода на этих металлах. Однако нормальный электродный потенциал рения имеет электроположительное значение [4]:

$$ReO_4^- + 8H^+ + 7e \rightarrow Re + 4H_2O, \quad E_0 = + 0{,}363\ V,$$

поэтому электроосаждение рения из водных растворов возможно.

Рениевые покрытия получены в фосфорнокислых, сернокислых, щавелевокислых, цитратных и цитратно-аммиачных электролитах [5—8].

Наилучшим из них следует признать сернокислый электролит, в котором удалось получить рениевые покрытия с выходом по току 15—23%. Сернокислый электролит, однако, обладает недостаточной буферируемостью, поэтому нами проводилось изучение электроосаждения рения из сернокислого электролита, содержащего сульфат аммония. Было исследовано влияние содержания сульфата аммония, температуры, плотности тока и pH на внешний вид покрытия и выход по току, кроме того были сняты поляризационные кривые при электроосаждении рения.

Экспериментальная часть

Осаждение рения проводилось в стеклянных стаканах объемом 100 и 200 *мл*, в качестве анодов и катодов применялись платиновые пластинки. Электролитическая ячейка помещалась в термостат, температура поддерживалась при помощи контактного термометра и ртутного реле с точностью ±0,5°. Потенциал катода определялся прямым компенсационным методом с воспроизводимостью ±5 mV. Исходными солями служили перекристаллизованный перренат калия и сульфат аммония марки «х. ч.», pH определялась на потенциометре ЛП-5 и регулировалась введением H_2SO_4 и NH_4OH.

В электролите с 15 *г/л* $KReO_4$ при pH = 1,0 70° и плотности тока 15 А/*дм*² с увеличением концентрации $(NH_4)_2SO_4$ с 50 до 200 *г/л* выход по току возрастал с 14,8 до 28%.

Таким образом в сернокисло-аммонийном электролите можно осаждать рений с более высоким выходом по току, чем в других исследованных ранее электролитах. Кроме того, введение $(NH_4)_2SO_4$ улучшает буферные свойства электролита.

Как видно из рис. 1, выход по току зависит от pH раствора, особенно при pH ниже 5.

Светлые металлические осадки получены в более широком пределе pH (pH = 1—7), чем в сернокислых и цитратно-аммиачных электролитах.

С увеличением плотности тока с 10 до 20 А/*дм*² в электролите с 15 *г/л* K ReO_4, 200 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ и pH = 1 при 70° выход по току воз-

растал с 24 до 28,5%. Однако при плотности тока 20 А/дм² и выше осадки имеют подгары, допустимой плотностью тока оказалась 15 А/дм².

Как следует из рис. 2, выход по току возрастает с увеличением температуры, при этом осаждаются более светлые покрытия. Оптимальной температурой является 70°, так как при дальнейшем увеличении температуры выход по току меняется незначительно.

Из рис. 3 видно, что катодный потенциал при осаждении рения становится более отрицательным при увеличении pH раствора.

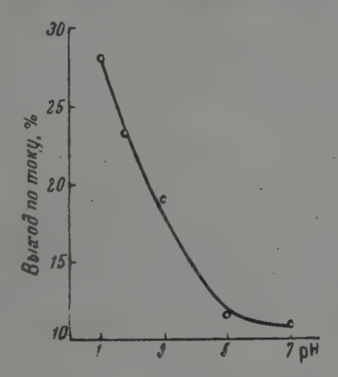


Рис. 1. Зависимость выхода рения по току от pH. Электролит содержит 15 г/л $KReO_4$ и 200 г/л $(NH_4)_2SO_4$; $D_к$ — 15 А/дм²; при 70°

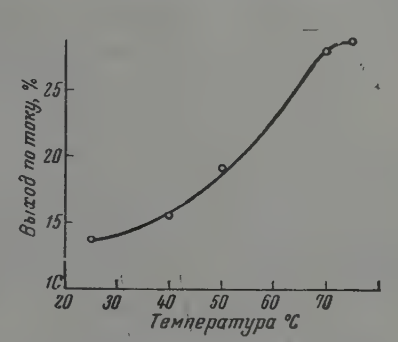


Рис. 2. Влияние температуры на выход рения по току. Электролит содержит 15 г/л $KReO_4$, 200 г/л $(NH_4)_2SO_4$, pH = 1; $D_к$ — 15 А/дм²

При pH, равном 2,0; 2,5 и 3,0, на кривой потенциал — плотность тока имеет место перегиб, который с увеличением pH наблюдается при более низких значениях плотности тока.

В области перегиба кривых резко уменьшается выход по току и изменяется внешний вид покрытий — выделяются черные или с цветами побежалости осадки (таблица).

Влияние pH и плотности тока на выход по току и внешний вид осадка

Плотность тока, А/дм²	pH 1: выход по току, %	pH 1: вн. вид осадка	pH 2: выход по току, %	pH 2: вн. вид осадка	pH 2,5: выход по току, %	pH 2,5: вн. вид осадка
1	Не определяли		13	Светлый	8,6	Светлый
2	12,1	Светлый	10	»	1,85	Черный
4	12,6	Светлый	3,3	С цветами побежалости	2,0	С цветами побежалости
7	Не определяли		4,3	Светлый	4,0	Светлый
14	14,8	Светлый	6,6	»	6,0	»

На основании измерения потенциалов и определения выхода по току нами построена кривая зависимости скорости разряда ионов рения от потенциала катода при различных pH (рис. 4). При pH = 2,0 и 2,5 на кривых наблюдаются максимум и минимум. Вероятно, максимум и минимум имеют место и при pH = 3, но при очень низких плотностях тока.

Из наших опытов следует, что в случае, когда осаждение металла происходит с низким выходом по току, кривые потенциал — плотность тока необходимо строить обязательно с учетом выхода по току.

По экспериментальным данным можно высказать некоторые объяснения особенностей катодного процесса электроосаждения рения.

При pH = 1,0 и при низких плотностях тока pH = 2,0 и 2,5 в процессе электроосаждения рения принимает непосредственное участие водород:

$$ReO_4^- + 8H^+ + 7e \rightarrow Re + 4H_2O. \quad (1)$$

Эта реакция протекает, вероятно, через промежуточные стадии. Гейер [9] в растворах с очень высокой кислотностью полярографически показал, что процесс восстановления рения протекает через образование ионов четырехвалентного рения. Потенциал этой реакции определяется уравнением:

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{7F} \ln [ReO_4^-][H^+]^8,$$

$$E^0 = +0,363 \text{ V}[4].$$

По мере уменьшения концентрации водородных ионов в прикатодном слое с увеличением pH в общем объеме электролита и повышением

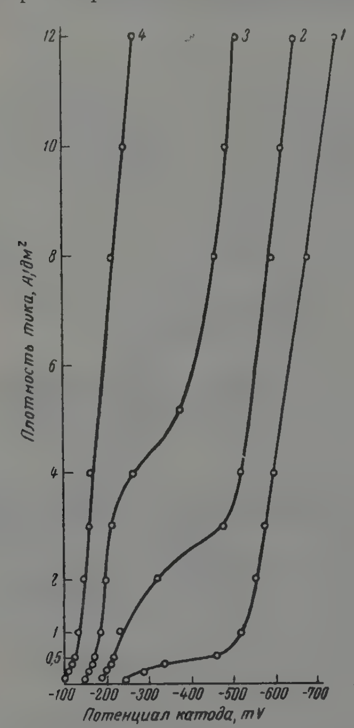


Рис. 3. Поляризационные кривые осаждения рения при различных значениях pH: *1* — 3,0; *2* — 2,5; *3* — 2,0 и *4* — 1,0. Электролит содержит 15 *г/л* $KReO_4$ и 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$, при 70°

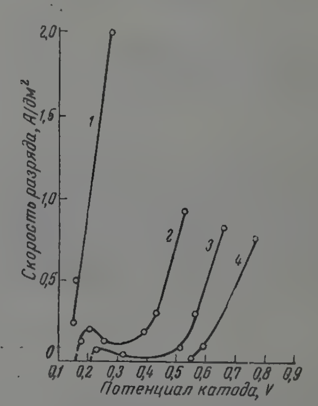


Рис. 4. Зависимость скорости разряда рения от pH раствора и потенциала катода: *1* — pH = 1; *2* — pH = 2; *3* — pH = 2,5; *4* — pH = 3,0. Электролит содержит 15 *г/л* $KReO_4$, 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$

плотности тока может происходить частичное восстановление ионов рения:

$$ReO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow ReO_2 + 2H_2O \quad (2)$$

или

$$ReO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow ReO_2 + 4OH^-.$$

На возможность частичного восстановления растворов рениевой кислоты и ее солей указывалось в литературе [10,3]. Одним из методов получения двуокиси рения является электролитическое восстановление рения и его солей.

В связи с образованием на катоде окислов рения происходит пассивирование катода, выход рения по току падает, на кривой потенциал катода — плотность тока появляется перегиб. Поверхность катода покрывается черной или с цветами побежалости пленкой. Как известно, двуокись рения представляет собой темно-бурое (почти черное) вещество, принимающее иногда синеватый оттенок.

При дальнейшем уменьшении концентрации ионов водорода в прикатодном слое восстановление перрената происходит без непосредственного участия водорода по реакции:

$$ReO_4^- + 7e + 4H_2O \rightarrow Re + 8\,OH^-. \qquad (3)$$

Потенциал этой реакции определяется уравнением:

$$E_3 = E_3{}^0 + \frac{RT}{7F}\ln\frac{[ReO_4^-]}{[OH^-]^8},\ E_3{}^\circ = -0{,}584V[4],$$

т. е. зависит от концентрации ионов гидроксила. О восстановлении перрената по такой схеме в щелочных, нейтральных и слабокислых растворах сообщает Гейер [9] на основе полярографических исследований.

Равновесный потенциал рения при всех значениях pH становится более отрицательным с уменьшением концентрации водородных ионов. Равновесный потенциал водорода также становится отрицательнее с увеличением pH, но в меньшей степени $\left(E_0 = \frac{RT}{F}\ln a_{H^\cdot}\right)$, чем потенциал рения, в связи с этим выход рения по току падает.

Введение в электролит сернокислого аммония улучшает буферные свойства электролита, т. е. увеличивается концентрация водородных ионов в прикатодном слое, выделение рения облегчается, и выход по току возрастает. Возможно также, что положительно заряженные ионы аммония облегчают вхождение анионов ReO_4^- в прикатодный слой. Кроме того, сульфат аммония может играть роль депассиватора катода.

Выводы

1. В сернокисло-аммонийном электролите исследовано влияние $(NH_4)_2SO_4$, температуры, pH и плотности тока на процесс электроосаждения рения.

2. Предложен электролит: $KReO_4$ — 15 *г/л*, $(NH_4)_2SO_4$ — 200 *г/л*, pH = 1,0, в котором при 70° и плотности тока 10—15 А/*дм*² осаждаются качественные рениевые покрытия с выходом по току 25—28%.

3. Сняты поляризационные кривые осаждения рения при различных pH, на кривой «скорость разряда — потенциал катода» обнаружены минимум и максимум.

4. Предложено объяснение некоторых особенностей электроосаждения рения.

Институт цветных металлов
им. М. И. Калинина

Поступила
16.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, В сборнике «Исследования по жаропрочным сплавам», Институт металлургии АН СССР, 1956.
2. И. Друце, Рений, ИИЛ, 1951.
3. Ch. K. Sims, C. M. Craghead, N. F. Jaffe, J. Metals, 7, 168, 1955.
4. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, 1954.
5. C. G. Fink, P. Deren, Trans. Elektrochem. Soc., 66, 471, 1934.
6. C. B. F. Joung, Metal Industr., 34, 177, 1936.
7. L. E. Netherton, M. L. Holt, J. Electrochem. Soc., 95, 324, 1949.
8. А. И. Журин, И. И. Гвоздева, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, № 188, 212, 1957.
9. R. Geyer, Z. anorgan. Chem., 263, 47, 1950.
10. Scharnow, Z. anorgan. Chem., 215, 184, 1933.

ELECTRODEPOSITION OF RHENIUM FROM AMMONIUM SULFATE SOLUTIONS

N. V. Korovin **and** ***M. N. Ronzhin*** (*Moscow*)

Summary

The effect of ammonium sulfate concentration, temperature, pH and current density on the electrodeposition of rhenium from an ammonium sulfate electrolyte has been investigated. The electrolyte $KReO_4$ — 15 gr/l, $(NH_4)_2SO_4$ — 200 gr/l, pH 1.0 has been proposed for the process. With this electrolyte at 70° and current density 10—15 A/dm^2 high grade rhenium coatings are deposited with a current efficiency 25—28%. Polarization curves for rhenium deposition at various pH values have been obtained. A minimum and maximum has been found on the curve discharge rate — cathodic potential. An interpretation has been given for some of the characteristic features of electrodeposition of rhenium.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ПРИБОР ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ИЗМЕНЕНИЙ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ ПОЛИТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

И. Я. Раудсепп

Нами был сконструирован и опробован прибор для регистрации малых изменений электропроводности систем (растворов) при политермическом анализе.

При использовании дифференциального метода обычные, зависящие от температуры изменения электропроводности компенсируются, и изменения в электропроводности, обусловленные внутренними переходами системы, проявляются без помех. Этим обусловлена возможность применения более чувствительного нуль-прибора. Кроме того, дифференциальный метод позволяет обойтись без вычисления абсолютных значений электропроводности.

Общая схема прибора приведена на рис. 1.

Основной частью схемы являются два моста с одной общей парой плеч и общим источником питания. Сопротивления R_1 и R_2 выполнены бифилярной намоткой константановой проволоки. R_3 и R'_3 представляют собой переменные жидкостные сопротивления с электродами из платиновой проволоки; в качестве жидкости используется раствор маннит-борной кислоты [1], термический коэффициент электропроводности которого сравнительно мал. Для устранения влияния колебаний внешней температуры жидкостные сопротивления помещаются в сосуд Дьюара, наполненный водой при комнатной температуре. Колебания температуры воды составляли не более $\pm 0{,}001°$ С. Жидкостными реостатами удается проще всего уменьшить несимметричность моста и компенсировать емкостные эффекты.

Плечи R_4 и R'_4 в мостах представляют собою сосуды электропроводности (рис. 2), изготовленные из стеклянных трубок диаметром 7 *мм*, с толщиной стенки около 0,5 *мм* и длиной 220 *мм*. Такие габариты сосудов обеспечивают достаточно быстрое выравнивание температуры. Электродами служат платиновые пластинки с поверхностью около 0,25 *см*^{2}. Верхний электрод, припаянный к стеклянной трубке, может вдвигаться и выдвигаться через пробку. Изменением расстояния между электродами можно приспосабливать сосуды к измерению электропроводности исследуемого раствора. Нижний электрод каждого из этих сосудов припаян к пришлифованной стеклянной пробке. Описанная конструкция сосудов позволяет легко менять измеряемый раствор и удобна при очистке электродов.

Выше описанные сосуды снабжены стеклянными рубашками, в которых циркулирует ультратермостатированная вода. Внутри рубашки помещается термометр (цена деления 0,1°) в защитной стеклянной гильзе. Колебания температуры в сосудах для измерения электропроводности составляли не более $\pm 0{,}005°$.

Дифференциальный мост устроен на основе электронной лампы типа 6Н7. Рабочая точка лампы выбрана при напряжении сетки в 0 V, что обеспечивает положение ее на верхнем изгибе характеристической кривой.

На сетку лампы 6Н7 подается через мосты *I* и *II* (рис. 1) предварительно усиленное напряжение звуковой частоты. В качестве усилителя используется пентод 6Ж7, а измерительным прибором служит гальванометр с внутренним сопротивлением 82Ω и пределом измерения в 4 mV.

Для питания измерительных мостов *I* и *II* используется генератор звуковой частоты, собранный по транзитронной схеме [2].

Источником анодного напряжения служит обычный кенотронный выпрямитель с электронным стабилизатором. Стабилизированное анодное напряжение (~ 180 V) является общим для всех электронных ламп схемы, в том числе и ламп генератора звуковой частоты.

Источником тока накала для всех ламп служит свинцовый аккумулятор на 6 V.

М е т о д и к а и з м е р е н и й. При повышении температуры термостата сопротивление в обоих сосудах для измерения электропроводности уменьшается. Здесь могут иметь место следующие частные случаи:

1. Температурные коэффициенты обоих растворов, как стандартного, так и исследуемого, равны. В этом случае дифференциальная электропроводность равна нулю (гальванометр не указывает на прохождение тока).

2. Температурные коэффициенты обоих растворов не равны (рис. 3, кривые *1* и *2*), тогда равновесие лампового моста смещается медленно и равномерно, показания гальванометра изменяются по мере роста температуры.

3. В исследуемом растворе при какой-либо температуре происходит некоторое изменение внутреннего состояния системы, вызывающее, в свою очередь, изменение температурного коэффициента электропроводности; тогда последнее влияет и на величину дифференциальной электропроводности (рис. 3, кривая *3*).

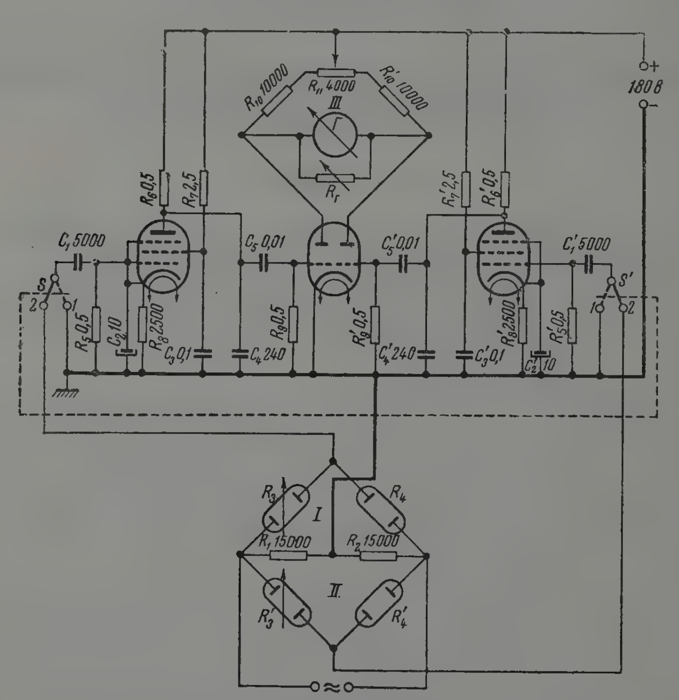


Рис. 1. Схема аппаратуры

Стандартный раствор должен быть выбран таким образом, чтобы температурный коэффициент его электропроводности был близок к соответствующей величине для исследуемого раствора. В стандартном растворе не должны также иметь место процессы, влияющие на величину температурного коэффициента электропроводности, по крайней мере, в том интервале температур, в котором производятся измерения.

Пригодность описанного прибора при физико-химическом анализе для регистрации малых изменений электропроводности была проверена путем определения температур изменения степени гидратации некоторых кристаллогидратов. Для этой цели были выбраны насыщенные растворы $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ в абсолютном этаноле. Для указанных растворов температуры изменения степени гидратации были определены в работе [3] обычным методом измерения электропроводности.

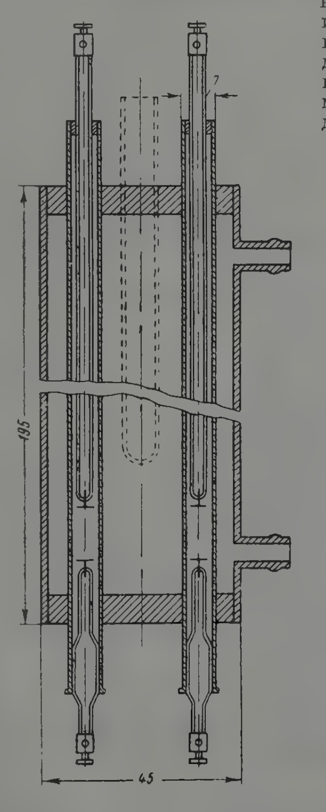
В качестве стандартного раствора мы пользовались водным раствором KCl такой концентрации, при которой сопротивление приблизительно соответствовало сопротивлению исследуемого раствора.

В течение ~ 15 мин. после включения источников тока наступало тепловое равновесие прибора, что устанавливалось по прекращению движения стрелки гальванометра. После этого компенсировался ламповый мост *III* (рис. 1). Для этого переключатели S, S' устанавливались в положение *1*, и стрелка гальванометра приводилась в нулевое положение изменением сопротивления R_{11} в анодной цепи лампы 6Н7 при минимальном значении сопротивления шунта гальванометра $R_г$. Нулевое положение гальванометра устанавливалось без шунта.

Затем компенсировались измерительные мосты *I* и *II* при помощи телефона, временно включенного в диагональ моста, т. е. между нулевым проводом и сеткой лампы 6Ж7 (на схеме не приведены).

Путем изменения расстояний между электродами сосудов электропроводности и жидкостного сопротивления компенсируются сначала измерительный мост *I*, а затем и *II* (минимум шума в телефоне). Затем отключается телефон, и при помощи переключателя (положение *2*) измерительные мосты *I* и *II* присоединяются к сеткам ламп 6Ж7.

Целесообразно несколько сдвинуть измерительные мосты *I* и *II* из положения компенсации путем уменьшения расстояния между электродами сосуда для измерения электропроводности. Этим уже в начале измерений достигается большая чувствительность, поскольку сетка лампы 6Ж7 требует в данной рабочей точке некоторого минимального напряжения сигнала для получения измеримой постоянной составляющей на выходе.



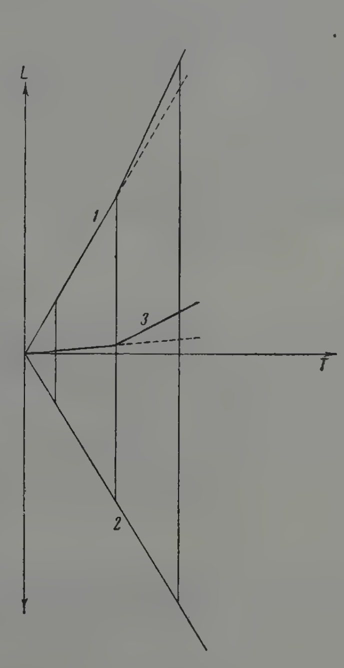


Рис. 2 **Рис. 3**

Рис. 2. Сосуды для измерения электропроводности

Рис. 3. Зависимость удельной и дифференциальной электропроводности раствора от температуры

С генератора звуковых частот бралось напряжение около 0,2 V при частоте, равной приблизительно 1000 *гц*. Отсчеты гальванометра и термометра записывались после установления температуры в водяной рубашке сосудов электропроводности, на что требовалось от 5 до 7 мин. За выравниванием температуры можно следить по движению стрелки гальванометра; при установившемся равновесии стрелка останавливается.

Запись производится с интервалами температуры в 1° в ультратермостате, каждый раз после выравнивания температуры в сосудах. Полученные данные наносятся на график, абсциссой которого служит температура, а ординатой — отсчет гальванометра, пропорциональный разности электропроводностей.

По излому прямых находят температуру гидратного перехода.

Полученные таким путем данные приведены в таблице.

Гидратный переход	Температура гидратного перехода, °C	
	Наши данные	Данные других авторов
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \rightleftarrows Sr(NO_3)_2 + 4H_2O$	31,3	31,3 [3] 29,5; 31,3; 32 [4]
$LiNO_3 \cdot 3H_2O \rightleftarrows LiNO_3 \cdot {}^1/_2H_2O + 2{}^1/_2H_2O$	29,6	29,2 [3] 29,6 [5]
$CaCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftarrows CaCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O$	29,8	29,8 [3] 29,2 29,8 [6]

Выводы

1. Сконструирован прибор для объективной регистрации изменения электропроводности растворов дифференциальным методом.

2. Доказана применимость указанного прибора для регистрации резких изменений в значениях температурных коэффициентов электропроводности растворов.

3. Определены температуры гидратных переходов спиртовых растворов некоторых кристаллогидратов путем регистрации изменений температурных коэффициентов электропроводности.

Полученные нами значения температур изменения степени гидратации хорошо совпадают с приводимыми в литературе данными.

Тартуский государственный университет

Поступила 9.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemische Messungen, Leipzig, 1931, стр. 525.
2. J. Elgas, Raadioseadmed, Tallinn, 1953, стр. 316.
3. W. W. Lucasse, J. McHarris, Phys. Chem., 30, 930, 1926.
4. Berkeley, Mulder, Baker, Gmelins Handb. anorgan. Chemie, 8. Auflage, 100, № 29, Berlin, 1931.
5. Donnan, Burt, Gmelins Handb. anorgan. Chemie, S. Auflage. 98, No 20, Berlin, 1927.
6. Roozeboom, Traité de Chimie Minérale, Paris, T. VI, 1934, стр. 1003.

INSTRUMENT FOR DIFFERENTIAL RECORDING OF ELECTROCONDUCTIVITY CHANGES IN POLYTHERMAL ANALYSIS

I. Ya. Raudsepp (*Tartu*)

Summary

An instrument has been devised for the objective recording of changes in electroconductivity by the differential method. On the example of the alcohol solutions of a number of crystal hydrates it has been shown that the instrument may be used in determining the temperature of hydrate transitions.

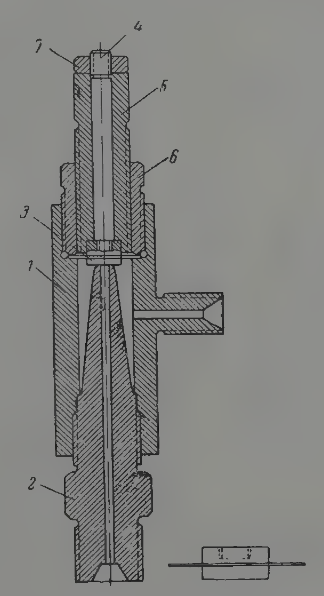
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

МЕМБРАННЫЙ БЕССАЛЬНИКОВЫЙ ВЕНТИЛЬ

Д. С. Циклис

Вентиль состоит из корпуса *1* (рисунок), в который ввинчен ниппель *2*. Мембрана *3* выточена из одного куска металла. В нее ввинчен шпиндель *4*. Для закрывания вентиля шпиндель *5* завертывают в гайке *6*. При этом шпиндель прижимает мембрану к ниппелю *2*. Для открывания вентиля отворачивают шпиндель *5* на два-три оборота и поворотами гайки *7* на шпинделе *4* приподнимают его вверх. Одновременно приподнимается и мембрана, открывая вентиль.



Такая конструкция позволяет осуществить откачку автоклава или пространства, к которому присоединен вентиль, чего нельзя было достичь при прежней конструкции мембранного вентиля [1] из-за захлопывания мембраны давлением атмосферного воздуха.

Мембранный вентиль позволяет обходиться без сальника, что представляет преимущества при проведении исследований при высоких температурах и давлениях.

Государственный институт азотной промышленности

Поступила 1.IX.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Циклис, Техника физико-химических исследований при высоких давлениях, Госхимиздат, 1958.

PACKINGLESS MEMBRANE VALVE

D. S. Tsiklis (*Moscow*)

Summary

A design of a packingless membrane valve has been proposed functioning both under high pressures and temperatures and in vacuum.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

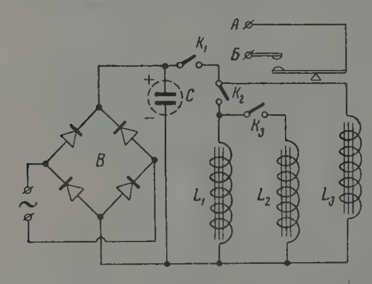
ПРИБОР ДЛЯ СИНХРОННОГО ПУСКА СЕКУНДОМЕРА И ТОКА ЦЕПИ

Г. А. Крестов и В. И. Крошкин

В ряде исследований (в калориметрии, кулонометрии и других) требуется с возможно большей точностью измерять время, в течение которого проходит электрический ток. Для этого предложены приборы для синхронного пуска секундомера и тока цепи [1]. Существенным недостатком их является то, что они значительно увеличивают погрешность в измерении времени, даваемую секундомером.

С целью устранения указанного недостатка нами сконструирован прибор для синхронного пуска секундомера и тока цепи с включением при помощи электромагнитного реле. Схема прибора показана на рисунке.

Работа на приборе заключается в следующем. До включения секундомера и тока исследуемой цепи ключи K_1 и K_3 разомкнуты, K_2 замкнут. При замыкании ключа K_1 конденсатор C мгновенно разряжается на сопротивлениях катушек L_1 и L_3. Якорь электромагнитного реле притягивается к сердечнику катушки L_1 и тем самым включает секундомер. Одновременно с ним срабатывает реле II, которое замыкает рабочую цепь. После этого размыкается ключ K_2, включающий реле I, и замыкается ключ K_3, который подготовляет прибор к выключению секундомера и тока рабочей цепи.



L_1 — катушка реле I секундомера; L_2 и L_3 — катушки реле II; B — мостовой двухполупериодный выпрямитель на ДГ-Ц27; C — электролитический конденсатор КЭ 30 × 300; K_1, K_2 и K_3 — переключатели; A и $Б$ — контакты рабочей цепи

По истечении необходимого времени замыкают ключ, при этом срабатывают электромагнитные реле I и реле II. Первое останавливает секундомер, последнее размыкает рабочую цепь. Размыкание происходит вследствие того, что поле катушки L_2 сильнее поля катушки L_3; затем размыкают ключи K_1 и K_3, тем самым подготавливают прибор к дальнейшей работе. При последующих включениях поступают аналогичным образом.

Одновременность срабатывания проверена на осциллографе (синхроскопе) типа и составляет величину порядка 2—3 миллисекунд.

Для избежания влияния электромагнитного поля на секундомер он экранирован.

Прибор питается от сети переменного тока 127 V. Возможно осуществить питание прибора другими способами.

Из особенностей отметим наличие трех переключателей, которые позволяют осуществлять синхронность пуска секундомера и тока цепи только при помощи одного из них, что резко повышает одновременность срабатывания. На пускатель секундомера надета резиновая пробка с целью смягчения удара якоря реле I по секундомеру. Якорь реле II является общим для катушек L_2 и L_3, в выключенном положении притянут пружиной к сердечнику катушки L_2. Рабочие контакты расположены со стороны катушки L_2. Прибор заключен в кожух, имеющий отверстие для наблюдения за секундомером. Катушки электромагнитных реле подбираются в зависимости от типа секундомера. Нами использовался двухстрелочный 30-секундный секундомер типа «51СД». Прибор работал в течение года на установке по низкотемпературной калориметрии и показал себя удобным в обращении и достаточно надежным в работе.

Ивановский химико-технологический институт

Поступило
9.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во Московского университета, 1954, стр. 391.

DEVICE FOR THE SYNCHRONOUS TURNING-ON OF STOP WATCH AND ELECTRICAL CIRCUIT

G. A. Krestov and *V. I. Kroshkin* (*Ivanovo*)

Summary

A device has been developed for the synchronous turning-on of stop watch and current. It has been in use for a year in a set-up for low temperature calorimetry and has proved to be highly convenient in operation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

МЕТОДИКА И АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. П. Кондратьев и С. В. Горбачев

Исследования электрических явлений в перегретых растворах осложнены необходимостью учета влияния явлений, связанных с наличием паровой фазы. Разные исследователи по-разному решали связанные с этим методические трудности. В 1903—1910 гг. Нойес с сотрудниками [1, 2], проводя фундаментальные исследования электропроводности разбавленных водных растворов, применили для своих работ стальную бомбу, выложенную изнутри платиной. Влияние паровой фазы было сведено до минимума, так как в крышке автоклава имелось углубление, значительно меньшего объема, чем объем автоклава, которое, вследствие термического расширения жидкости, по достижению заданной температуры частично заполнялось раствором. Благодаря этому изменением концентрации раствора за счет перехода в парообразное состояние части растворителя можно было пренебречь, поскольку объем газовой фазы был ничтожно мал. Особенности методики наложили известные ограничения на работу Нойеса, которому, вследствие малой электролитической емкости ячейки, не удалось исследовать электропроводность растворов с концентрациями выше 0,08 *N*.

И. С. Галинкер и И. М. Родянский [3—5] при проведении своих работ вынуждены были учитывать количество растворителя, перешедшего в паровую фазу, путем расчета на основании измерений температуры и давления паров воды над раствором. Для изготовления ячеек ими применялись такие материалы, как иенское стекло (черная полоса), хорошо противостоящее действию перегретых растворов хлоридов, мрамор и фторопласты. Исследования И. С. Галинкера с учениками позволили впервые проследить изменение электропроводности до 360°. Франк [6] полностью заполнял автоклав раствором под определенным давлением. Автоклав, как и у Нойеса, был выложен платиной. Литцке и его ученики [7, 8], проводя измерения разности потенциалов между различными системами, применяли в своих исследованиях кварц и фторопласты, но вынуждены были ограничиться измерениями до 250°, так как проблема точного учета влияния паровой фазы, по-видимому, не была решена. В работе В. А. Мильчева [9, 10] впервые был поставлен вопрос об уменьшении влияния паровой фазы за счет ограничения зеркала испарения исследуемого раствора. Примененные методы, однако, не позволили провести опыты выше 200°.

Рис. 1. Схема электролитической ячейки для электролиза: *а* —электролитическая ячейка; *1* — кварцевый электролизер; *2* — затвор (одновременно и электролитический ключ); *3* — кварцевое колено ячейки для электрода сравнения; *в* — кварцевый приемник; *с* — схематическое изображение пробки затвора *2*

Различно решались также и вопросы изготовления электровводов в автоклавы, подробное описание которых можно найти у ряда авторов [1, 4, 6, 9—12].

Применявшаяся в наших работах ячейка схематично изображена на рис. 1. В основу ее конструкции был положен принцип динамического сохранения постоянства состава исследуемого раствора, сходный с примененным для температурного исследования смесей органических жидкостей Н. Ларионовым [13].

Ячейка для электролиза и измерения электродной поляризации, изготовлявшаяся из плавленого кварца и обозначенная на рис. 1 буквой *а*, состоит из трех частей: *1* — электролизер, представляющий собой перевернутую U-образную трубку с вплав-

ленными в нее платиновыми электродами (рабочий и вспомогательный), *3* — колено с электродом сравнения и *2* — затвор.

Рабочим электродом являлся отрезок платиновой проволоки диаметром 0,5 *мм*, длиной 4 *мм*, приваренный точечной сваркой к платиновой проволочке диаметром 0,1 *мм*, вплавленной в кварц и соединенной с электрической схемой. Вспомогательный электрод, с видимой поверхностью 0,5 $см^2$, представлял собой отрезок платиновой ленты, обернутый вокруг кварцевого основания, к которому также точечной сваркой приварена платиновая проволочка, подводившая ток через кварц. Аналогично был изготовлен и электрод сравнения, поверхность которого равнялась 1,5 $см^2$.

Помещение электрода сравнения в автоклав диктовалось тем, что по данным некоторых авторов [14] термодиффузионная разность потенциалов может достигать величины 0,6 mV на градус.

Кварцевое колено ячейки *3*, в котором помещался электрод сравнения, так же как и электролизер *1*, оканчивалось вверху капилляром длиной, равной 200 *мм*, с внутренним диаметром 0,5—1 *мм*, причем обе части ячейки доверху (включая капилляр) заполнялись раствором. Электролитическое соединение (ключ) пространства электрода сравнения и рабочего электрода осуществлялось посредством кварцевых трубочек, вплавленных в конусный шлиф затвора *2*.

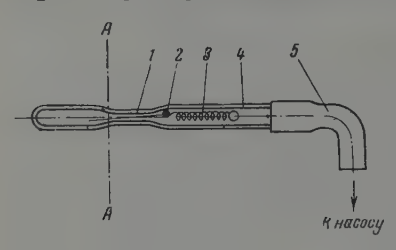


Рис. 2. Заготовка платинового электрода перед впаиванием платины в кварц. *1* — платиновая проволочка — (Pt — Ir 10%) диаметр ⩽ 0,1 *мм*; *2* —латунный спай; *3* — нихромовая спираль диаметра 0,3 *мм*; *4* — кварцевая капсула; *5* — резиновый шланг для подводки вакуума; *А* — *А* — линия отреза после впаивания платины в кварц

Затвор представлял собой открытый сверху отрезок кварцевой трубки, оканчивавшийся внизу конусным шлифом и капилляром, при помощи которого производилось заполнение и промывка ячейки. Пробка затвора *С*, с конусным шлифом на конце, во избежание заедания шлифа при охлаждении, имела в нижней, утолщенной части щель, пропиленную алмазным диском, несколько большей длины, чем длина шлифа. Такая конструкция не позволяла конусу пробки опускаться вниз при разогревании ячейки, так как окончательная доводка шлифа осуществлялась пропиленной пробкой, благодаря чему запирание шлифа происходило с некоторым натяжением, которое компенсировало расширение наружных частей шлифа при нагревании.

Ячейка подвешивалась на клеммах электровводов в автоклав при помощи никелевых пружинок, закрепленных на специальных приливах на ячейке.

К этим пружинкам припаивались нихромовые проволочки, соединенные с впаянными в кварц тонкими платиновыми проволочками, осуществлявшими контакт с электродами. Приливы на ячейке, для увеличения сопротивления изоляции между электродами, имели специальные «юбочки».

Заполнение и промывка ячейки осуществлялись с открытого конца затвора *2* при помощи вакуума от водоструйного насоса. Наращивание электродов перед началом работы необходимым металлом производилось электролитически, причем анод помещался в цилиндрической части затвора.

П и такой конструкции ячейки контакт раствора, находившегося в ячейке с паровой фазой, имел место лишь на кончике капилляра. В случае, если равновесное давление п ров в ячейке было равным или большим равновесного давления над исследуемым раствором в ячейке, состав раствора в ней оставался практически постоянным в течение длительного времени, поскольку диффузия вещества в растворе через тонкий и длинный капилляр происходила крайне медленно.

В комплект ячейки входили также два кварцевых приемника *b* (рис. 1), в которые стекал из капилляров излишек растворов в ячейке при нагревании.

Впаивание платины в кварц для изготовления электродов понятно из рис. 2. Тонкая с диаметром, меньшим или равным 0,1*мм*, платиновая или лучше платино-иридиевая (10% Ir) проволочка *1* латунью припаивалась к нихромовой спирали *3* с небольшой петелькой на конце. Собранный таким образом узел помещался в кварцевую капсулу *4* с перетяжкой. На открытый конец капсулы надевался тонкий резиновый шланг для подвода вакуума, после чего производился медленный разогрев перетяжки кислородным пламенем газовой горелки и постепенный обжим платины размягченным кварцем. Лучшие образцы спая сохраняют вакуум в запаянной части капсулы в течение нескольких недель, но обычно совершенно достаточно, если вакуум сохраняется 2—3 часа. Вслед за изготовлением и контролем качества спая запаянная часть капсулы отрезалась на алмазном диске, конец проволочки, выступающий из спая, приваривался к электроду, и собранный узел заваривался в ячейку.

После изготовления ячейки конец нихромовой спирали вытягивался наружу и припаивался или приваривался к никелевой пружинке.

Ячейка для измерения электропроводности отличалась тем, что не имела колена

с электродом сравнения и для измерений в растворах хлоридов изготовлялась из иенского стекла с черной полосой, ввиду чего изготовление электродов упрощалось.

Ячейка для проведения электролиза помещалась в автоклав (рис. 3) с полезной емкостью 1,5 *л*. Автоклав изготовлялся из нержавеющей хромо-никелевой стали с титаном марки 1Х18Н9Т (ЭЯ-1Т) и рассчитывался на 700—800 *атм*. Внешний диаметр корпуса равнялся 130 *мм*, внутренний — 80 *мм*. Усиление стенок корпуса было произведено с учетом коррозии, которой подвергается сталь растворами электролитов, нагретыми до температуры, близкой к критической. Автоклав испытывался гидравлически до 500 *атм* и позволял производить работы до 340° и выше.

Уплотнение автоклава осуществлялось конусным соединением типа «металл — металл» с углом 20°. Конус пробки автоклава *6* имел угол на 1—1,5° меньше конусной выточки корпуса. Уплотнения такого типа, при наличии фланцевых соединений, обычно осуществляются сочетанием сферы и конуса [15, 16], в нашем случае сочетание

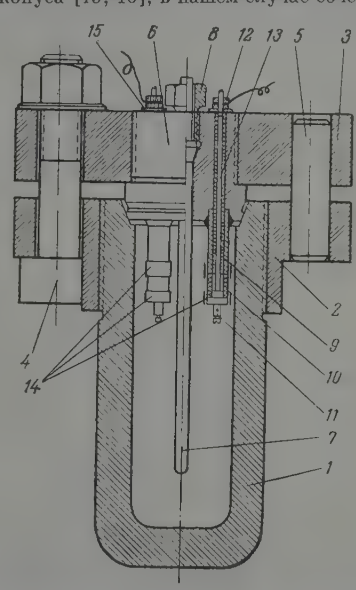


Рис. 3. Автоклав. *1* — корпус — 1Х18Н9Т; *2* — нижний фланец — 1Х18Н9; *3* — верхний фланец — ст. 5; *4* — стяжной болт (6 шт.) — ст. 30; *5* — фиксатор (3 шт.) — ст. У- 8; *6* — пробка автоклава — 1Х18Н9Т; *7* — карман для термопары диаметр 6 *мм*, диаметр внутренний 3 *мм* — 1Х18Н9Т; *8* полуниппель — ст. 3; *9* — толстостенный отрезок коваровой трубки; *10* — керамический изолятор; *11* — нижняя клемма — ковар; *12* — верхняя клемма— латунь; *13*—шток электроввода; *14*— коваровые кольца δ = 0,3 *мм*, припаянные с одной стороны к коваровой детали, а с другой—к керамическому изолятору

конуса с конусом облегчалось наличием трех стальных фиксаторов *5*, запрессованных в нижний фланец *2*, которые плотно входили в специальные гнезда в верхнем фланце, благодаря чему возможность возникновения перекосов была сведена до минимума. Ширина кольца обтюрации равнялась 5 *мм*.

Измерение температуры осуществлялось при помощи хромель-алюмелевой термопары, помещавшейся в трубчатом кармане с диффузионным маслом марки «А». Диаметр кармана для уменьшения тепловой инерции был небольшим. Уплотнение между конусным приливом на кармане и пробкой автоклава осуществлялось также по типу «металл — металл», при помощи полуниппеля *8*. В автоклав наливался термостатирующий раствор в таком количестве, чтобы концы капилляров ячейки не были погружены в него при самой высокой температуре опыта. Однако количество раствора было достаточным для термостатирования электродных пространств ячейки и для получения надежного контакта с карманом для термопары.

В опытах по измерению электропроводности достижение температурного равновесия определялось как по прекращению изменения температуры во времени, так и по установлению постоянства сопротивления электролита в ячейке. Последнее имело особенно большое значение в опытах при низких температурах, т. е. при небольшой концентрации паров в паровом пространстве автоклава. Высокий коэффициент электропроводности растворов в этих условиях позволял определять момент выравнивания температуры в автоклаве весьма точно.

Точность измерения температуры в опытах по исследованию электропроводности была ±0,25°, а при электролизе ±1°. В опытах по электролизу не было необходимости в более точном определении температуры, так как ее изменение в пределах ±2,5° вызывает изменение результатов, находящееся в пределах обычного рассеяния измерений электродной поляризации.

Термостатирование системы осуществлялось по методу тепловой инерции. Автоклав, изображенный на рис. 3, имел вес 46 *кг*, а небольшие автоклавы для измерения электропроводности (полезный объем был равен 430 *см*^{3}) помещались в массивный алюминиевый блок-термостат. Конструкция автоклава для измерений электропровод-

ности и печи для нагревания были в основном аналогичны применявшимся И. М. Роднянским и И. С. Галинкером [3, 4], с той разницей, что измерение температуры производилось, как описано выше. Отличались также и электровводы.

Для изготовления электровводов нами применялись различные комбинации вакуумно-плотных спаев керамики с металлом. Исследования по поверхностной электропроводности стекол в атмосфере водяных паров [17, 18] показали, что образующаяся на стекле пленка воды является, благодаря выщелачиванию стекла, прекрасным проводником тока. Кроме того, неоднократно наблюдалось нами и другими исследователями, что при высоких температурах конденсирующиеся пары воды настолько сильно выщелачивают некоторые сорта стекол, что остается лишь кремнеземистый скелет. Поэтому для температур порядка 300° наиболее подходящим материалом оказывается бесщелочная вакуумно-плотная керамика.

Одна из применявшихся нами наиболее удачная конструкция электроввода изображена на рис. 3. Толстостенный отрезок коваровой трубки *9* припаивался медно-серебряным припоем к пробке автоклава *6*. Применявшийся при этом флюс имел состав:

30% $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$;
20% KF;
25% $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$;
15% LiCl;
10% AgCl

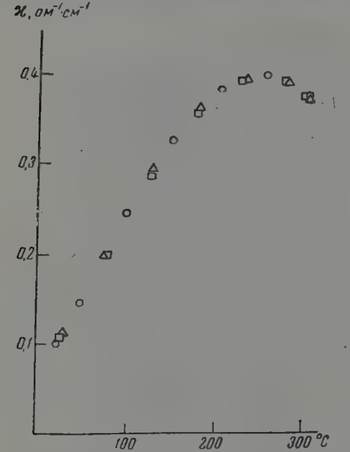


Рис. 4. Электропроводность 1 *m* раствора KCl, как функция температуры, измеренная при различных составах термостатирующего раствора. Точки обозначают, что термостатирующим раствором служил 1 *m* раствор KCl, треугольники — изотонический с 1 *m* KCl раствор при 300°, квадраты — дистиллированная вода

Полый, керамический, металлизированный по концам с наружной стороны цилиндр *10*, по диаметру равный диаметру коваровой трубки *9* и нижней клеммы *11*, одним своим торцом плотно прижимался к торцу трубки *9*, а другим — к опорной плоскости клеммы *11*. В таком состоянии он приваривался к этим деталям при помощи двух коваровых колец *14* медно-серебряным припоем. В основание нижней клеммы был плотно ввернут посеребренный конец стального штока *13*, при помощи которого осуществлялся электрический контакт с верхней клеммой *12*. Изоляция штока от стенок отверстия в пробке производилась при помощи нити из стекловолокна, которой он обматывался в несколько слоев.

Как уже упоминалось, ячейка и карман для термопары погружались в термостатирующий раствор. В качестве термостатирующего раствора применялись изотонические, при заданной температуре, растворы, которые готовились из рабочего раствора путем добавления расчетного количества воды. Если, однако, растворы были агрессивны, то можно было применять и обычную дистиллированную воду. Специально проведенные опыты показали, что применение капилляра позволяет варьировать концентрацию вещества в термостатирующем растворе от 3 *c* до 0*c*, где *c* — концентрация вещества в ячейке.

На рис. 4 сопоставлены результаты трех опытов по измерению электропроводности 1 *m* (*m* — моляльность) раствора KCl. Каждый опыт длился 7 час. (т. е. на каждую точку для термостатирования в среднем приходилось около 1 часа). Из рис. 4 видно, что разброс точек в зависимости от состава термостатирующего раствора во всем исследованном интервале температур практически отсутствует.

Наша методика, следовательно, гарантировала постоянство состава лишь при подъеме температуры и при ее постоянстве, но не в случае ее значительного спада. Для гарантии от этого случая верхняя часть перевернутой U-образной трубки электролизера *1* (рис. 1) была несколько у́же всей остальной части, благодаря чему образовавшееся паровое пространство (термическое сжатие раствора при охлаждении) в самом начале образования размыкало электрический контакт между анолитом и католитом и опыт прекращался. Проведение опыта можно было не прерывать, если охлаждение не превышало 4—5° при 300°. При более низкой температуре опыта этот допустимый спад увеличивался, однако высокая тепловая инерционность системы делала такой значительный спад температуры вообще маловероятным.

Тепловой режим работы по измерению электропроводности был подобран таким образом, что представлял собой ряд последовательных температурных площадок

с интервалом 50°. При проведении электролиза число температурных площадок диктовалось скоростью изменения состава электролита при электролизе и устанавливалось для каждого электролита по воспроизводимости результатов.

Перед началом измерений и в конце их производилось измерение сопротивления изоляции между ячейкой и корпусом автоклава. Опыт считался полноценным в том случае, если сопротивление не было меньше одного мегома.

На рис. 5 схематично изображены две электрические схемы измерения потенциала рабочего электрода ячейки с учетом сопротивлений изоляции электровводов. Электролизер *1* соединен при помощи электролитического ключа *2* с коленом ячейки *3*, в котором помещен электрод сравнения *Э. С.* Сопротивления R_1, R_2 и R_3 — схематично изображают сопротивления изоляции между корпусом автоклава и электродами ячейки. Как видно из схемы на рис. 5, разность потенциалов между рабочим электродом (*Р. Э.*) и электродом сравнения *Э. С.*— U_x, при различных величинах сопротив-

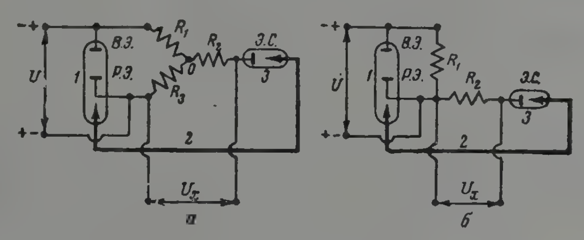


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема измерения разности потенциалов между электродами ячейки. *1* — схематическое изображение электролизера; *2* — электролитический ключ (стрелка), соединяющий электрод сравнения и электролизер; *В.Э.*—вспомогательный электрод; *Р.Э.*— рабочий электрод; *Э.С.*— электрод сравнения, R_1, R_2 и R_3 — сопротивления, эквивалентные сопротивлениям изоляции электропроводов; U — потенциал электролиза; U_x — разность потенциалов между *Р.Э.* и *Э. С*; *О* — корпус автоклава; *а* — схема с тремя вводами; *в* — схема с *Р.Э.*, накоротко соединенным с корпусом автоклава

лений R_2 и R_3 будет отличаться от истинного значения на некоторую величину ΔE, численно равную разности падений напряжения на R_2 и R_3, вследствие того, что точка *О* (корпус автоклава) в схеме рис. 5, *а* имеет потенциал, отличный от потенциала *Р. Э.* Во избежание этого наложения омического фактора электроввод, к которому был присоединен рабочий электрод, непосредственно после измерения сопротивления изоляции, накоротко замыкался с корпусом автоклава.

Схема, при помощи которой производились измерения потенциалов, показана на рис. 5, *б*. В этой схеме точка *О* имела потенциал *Р. Э.*, и потому U_x была равна истинной разности потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения.

Выводы

1. Разработана методика сохранения постоянства состава моляльных водных растворов электролитов при высокотемпературных измерениях, исключающая влияние паровой фазы во время опыта.
2. Разработана конструкция автоклава для электрических измерений в водных растворах до 340° и выше.
3. Разработана методика изготовления кварцевых ячеек для высокотемпературных исследований.
4. Предложена методика измерений потенциалов при высоких температурах водных растворов.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
6.IX.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Noyes, W. D. Coolidga, Z. phys. Chem., 46, 323, 1903.
2. А. А. Noyes, A. C. Melcher, et al., Z. phys. Chem., 70, 325, 1910.
3. И. М. Роднянский, И. С. Галинкер, Докл. АН СССР, 105, 1955.
4. И. М. Роднянский, Диссертация, Харьков, 1954.
5. И. М. Роднянский, И. С. Галинкер и В. И. Коробков, Докл. АН СССР, 126, 327, 1959.

6. E. U. Frank, Z. phys. Chem., 8, 92, 1956.
7. M. H. Lietzke and R. W. Stoughton, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5226, 1953.
8. M. H. Lietzke, J. V. Vanghen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 876, 1955.
9. В. А. Мильчев, Изв. Вуз. МВО СССР (Хим.), № 2, 114, 1958.
10. В. А. Мильчев, Диссертация, Москва, 1958.
11. S. Senderoff, A. Brenner. J. Electrochem, Soc., 97, 361, 1950.
12. В. Ф. Ноздрев, Применение ультраакустики в молекулярной физике, М. 1951, стр. 24, 25.
13. Н. Ларионов, Диссертация, МОПИ, 1951.
14. J. N. Ager, W. G. Breck, Nature, 175, 298, 1955.
15. Д. С. Циклис, Техника физико-химических исследований при высоких давлениях, М., 1958.
16. И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис, Ж. физ. химии, 17, 115, 1943.
17. А. Я. Кузнецов, Ж. физ. химии, 27, 675, 1953.
18. Schröder, Z. techn. Phys., 23, 196, 1942.

APPARATUS AND PROCEDURE FOR ELECTROCONDUCTIVITY AND POLARIZATION POTENTIAL MEASUREMENTS IN ELECTROLYSIS OF AQUEOUS SOLUTIONS AT HIGH TEMPERATURES

V. P. Kondrat'ev and *S. V. Gorbachev* (*Moscow*)

Summary

Based on the investigation a dynamic method has been proposed for maintaining constant the composition of an electrolyte solution during high temperature measurements so as to exclude the effect of the vapor phase. The apparatus used and its construction have been described in detail. The apparatus consists of a quartz cell for the electrolysis, a cell for the electroconductivity measurements and the electrode leads. The causes of possible distortions of polarization potential measurements due to the ohmic factor have been discussed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

МАГНИТНЫЕ КРУТИЛЬНЫЕ ВЕСЫ

К. Н. Коровкин, Н. А. Окс, Э. А. Былына и В. Б. Евдокимов

Для измерения магнитной восприимчивости слабых магнетиков приходится измерять пондеромоторную (механическую) силу. В периодической литературе можно найти [1—3] описание большого числа разнообразных приборов. Весьма распространенным инструментом являются магнитные крутильные весы.

Фарадей [4] первый использовал магнитные крутильные весы для измерения магнитной восприимчивости. Сконструированные в дальнейшем приборы, в которых используются крутильные весы, являются, по нашему мнению, скорее, разработкой основной идеи Фарадея, чем самостоятельными методами, как это иногда принято считать. При измерении магнитной восприимчивости слабых магнетиков следует различать два метода: дифференциальный и интегральный. Эти методы отличаются друг от друга соотношением объема образца и объема магнитного поля.

Для дифференциального метода характерно то, что

$$\frac{d}{dv}(\text{grad } H^2)_{v \leqslant v_0} \approx 0, \tag{1}$$

т. е. для измерения магнитной восприимчивости достаточно с бо́льшим или меньшим приближением измерить плотность пондеромоторных сил. При измерениях же интегральным методом величину пондеромоторных сил можно выразить некоторым интегралом по всему объему образца. Что же касается того, при помощи какого прибора измеряется пондеромоторная сила, это не столь уже важно. Для этого можно использовать крутильные весы, кольцо Сексмита, пружинные весы типа Мак-Бена, обычные аналитические весы и т. д.

Заметим, что если измерения проводятся относительным способом, то проводить разницу между дифференциальным и интегральным методами следует только тогда, когда вещество неоднородно по плотности (например, порошок).

В этой статье мы не ставим перед собой цель дать обзор имеющейся литературы по применению магнитных крутильных весов для измерения магнитной восприимчивости; мы хотим дать только описание магнитных крутильных весов, разработанных в нашей лаборатории и прошедших длительные испытания.

Прообразом описываемого прибора послужили магнитные крутильные весы И. Н. Озерецковского [5]. После изучения возможностей этого прибора оказалось, что он наряду со значительными преимуществами, по сравнению с подобными конструкциями, имеет некоторые недостатки. Следует отметить, что прибор И. Н. Озерецковского рассчитан на применение в полевых условиях при геофизических работах: небольшой вес (около 12 *кг*) и компактность; наличие постоянного магнита, снабженного шунтом, при помощи которого можно производить измерения магнитной восприимчивости в некотором интервале полей; быстрая и достаточно простая смена нити и, следовательно, переход от одной чувствительности к другой; удачная конструкция оптической системы, которая при компактности прибора позволяет получить значительные увеличения угла отклонения коромысла.

Однако прибор И. Н. Озерецковского обладает, с точки зрения лабораторного использования, некоторыми недостатками. К ним следует отнести: постоянный магнит — отсюда наличие значительного остаточного поля; поляризующиеся стенки из органического стекла; недостаточно надежное крепление пробирки; неудобная система управления; расположение осветителя внутри прибора; неудачная конструкция механизма крепления нити. Эти недостатки были учтены при создании магнитных крутильных весов в лаборатории катализа и электрохимии Московского университета.

На рис. 1 дан общий вид магнитных крутильных весов со снятыми передними стенками, а на рис. 2 показано внутреннее устройство прибора, коробка которого изготовлена из дюралюминия и разделена на два отделения толстой плитой. В нижней части корпуса находятся катушки электромагнита *11*, клеммная колодка *12* и три специальных ключа для закрепления демпферной коробки и для поперечной и продольной юстировки электромагнита. В верхнем отделении находятся полюса электромагнита *10*, коромысло с держателем пробирки *1*, оптическая система отсчета, в которую входят осветитель *2*, расположенный за пределами прибора на задней стенке, благодаря чему внутри прибора не возникают тепловые потоки; мультипликационная система,

состоящая из зеркала-отражателя *3*, зеркала на коромысле *4*, подвижного зеркала-мультипликатора *5*, обращенного отражательной поверхностью к зеркалу коромысла, и шкала на передней крышке, которая на рис. 2 не показана, и, наконец, демпферная коробка *6*.

К о р о м ы с л о. Коромысло подвешено на кварцевой нити, находящейся в трубе *7*, жестко связанной с лимбом *8*, в защитной коробке *18*, расположенной на верхней полке прибора. Там же, с правой стороны, находится винт *9* микрометрической подачи лимба. Внизу, с правой стороны прибора, размещен винт, при помощи которого коромысло весов можно арретировать. При вращении этого винта по часовой стрелке специальный механизм приводит в движение лапку арретира *13*, которая фиксирует коромысло. Коромысло весов хорошо видно на рис. 2. Оно выполнено из дюралюминия и состоит из двух частей: основания коромысла, ось которого совпадает с осью нити подвеса, и плеча коромысла. На левой части плеча находится фиксатор

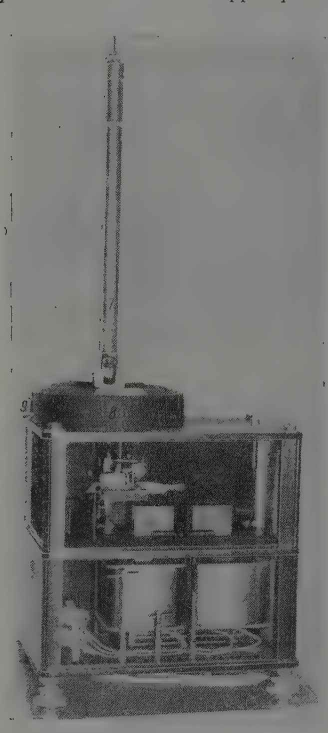


Рис. 1

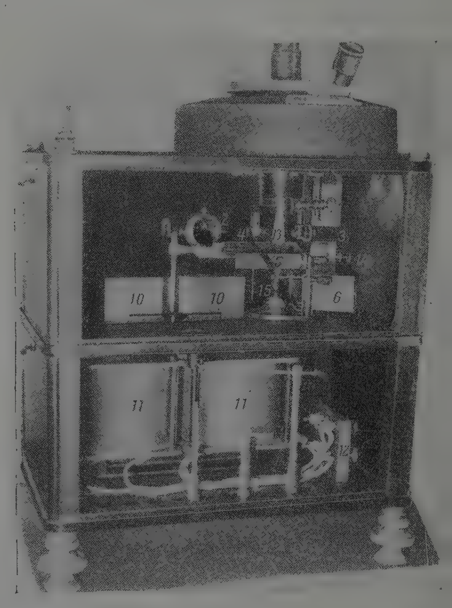


Рис. 2

пробирки *1*, а на правой — противовесы *14*, при помощи которых балансируется коромысло. В приборе этой конструкции, в отличие от весов И. Н. Озерецковского, фиксатор коромысла не ограничивает диаметра пробирки, что является большим преимуществом. В нижней части коромысла, около его отвеса *15*, крепится демпферная коробка *6*. Между коробкой и крылышком демпфера имеется зазор около 3 *мм*. Такая конструкция обеспечивает быстрое затухание колебаний коромысла, что значительно облегчает работу на приборе.

О п т и ч е с к а я с и с т е м а. Для регистрации перемещения образца в магнитном поле прибор имеет оптическую мультипликационную систему отсчета. Она состоит из трех зеркал, осветителя и шкалы, расположенной на передней стенке прибора. Все зеркала прямоугольной формы, тщательно отшлифованы, отполированы и алюминированы. Зеркало мультипликатора *5* крепится на вертикальной стойке, и угол его наклона по отношению к зеркалу на коромысле может меняться в зависимости от того, сколько нужно получить отражений.

Лимб *8* магнитных весов расположен на верхней крышке прибора и находится в защитном кожухе, снабженном двумя смотровыми отверстиями. Лимб состоит из двух дисков. Верхний диск меньшего диаметра связан с корпусом весов, на нем нанесены два нониуса, находящихся против смотровых окон. Нониусы имеют по 30 делений. Внутренний диск меньшего диаметра вращается на высверленном конусе внутри наружного диска. Наружный диск связан с защитным кожухом, в верхней части которого закрепляется крутильная нить, а также с рукояткой лимба, расположенной у основа-

ния защитного кожуха. При помощи рукоятки лимб вместе с нитью закручивается в тех случаях, когда не требуется точный отсчет. На скосе лимба нанесено 720 делений, и поэтому можно отсчитывать углы, равные половине деления нониуса — 30″.

Крутильная нить. Крутильная нить является элементом, при помощи которого компенсируется сила, действующая на образец в магнитном поле. Длина нити 425 *мм*. Упругие свойства нити должны быть таковыми, чтобы во всем рабочем интервале строго выполнялся закон Гука:

$$f = k\theta,$$

где θ — угол закручивания, k — константа, равная

$$k = N\pi R^4/2l;$$

N — модуль сдвига; R — радиус нити; l — длина нити.

Меняя материал и толщину нити, можно изменять чувствительность прибора. Практика показала, что наиболее подходящим материалом является плавленый кварц. Закон Гука для нити из кварца соблюдается в очень широких пределах — до 10 полных оборотов, причем полностью воспроизводится начало отсчета.

Другим подходящим материалом, но со значительно худшими упругими свойствами, является константан. Качество нити из константана значительно улучшается, если нить предварительно отожжена. Работа нити существенно зависит от способа закрепления ее концов в приборе; одним концом нить жестко соединяется через защитную трубку с лимбом, что позволяет фиксировать нуль прибора, другим концом — с коромыслом. Крепление нити из константана производится зажатием ее концов между двумя параллельными плоскостями при помощи двух винтов. Такая система не вполне удовлетворительна, так как при этом нить подвергается деформации в концах, что способствует нестабильности нуля. Если же конец зажат слабо, то возникает опасность прокручивания нити. Однако при некотором навыке можно обойти эти трудности и получить вполне надежное крепление.

Кварцевая нить крепится несколько иным способом. Зажим для крепления кварцевой нити представляет собою цилиндр, просверленный по оси и затем разрезанный по образующей. Кварцевая палочка, диаметр которой равен диаметру отверстия, смазывается клеем БФ-2 и зажимается двумя полуцилиндрами, которые оттягиваются муфтой, а к оттянутому концу кварцевой палочки кварцевая нить припаивается пламенем небольшой кислородной горелки. Этот зажим обеспечивает надежное крепление нити, исключает возможность прокручивания нити и в то же время не разрушает ее торец.

Было установлено, что для измерения магнитной восприимчивости следует применять пробирки из молибденового стекла. Для изготовления стеклянной пробирки выбирается трубочка из молибденового стекла диаметром 2,5—3 *мм* и от нее отрезаются куски длиной 65—70 *мм*. Нижний конец такой трубочки запаивается, а для верхней части вытачивается пробка из плексигласа. Она должна входить в трубочку с легким трением.

В нижней части прибора расположен электромагнит, изготовленный из тщательно отожженного железа марки «Армко» с зазором 8 *мм* между полюсами; на катушках его намотано 10 000 витков проволоки ПБД-0,51. При помощи этого электромагнита можно создавать поле напряженностью до 5000 *э*. Можно показать, что чувствительность мультипликационной системы при малых углах поворота коромысла, при условии, что первичный луч от зеркала-отражателя падает на зеркало коромысла в плоскости, перпендикулярной шкале, и проходит через главную ось прибора, будет равна

$$\gamma = \frac{dQ}{d\varphi} n^2 (a + b) + (a - b),$$

где dQ — смещение изображения щели осветителя на шкале прибора; $d\varphi$ — изменение угла закручивания; n — число отражений; a — расстояние между зеркалом коромысла и зеркалом-мультипликатором; b — расстояние от зеркала коромысла до шкалы.

Для описанных магнитных крутильных весов $a = 4$ *см*, $b = 10$ *см*, при $n = 4$:

$$\lambda = 218 \text{ см/рад}.$$

Но так как наименьшее деление лимба равняется 1 мин, или $2{,}9 \cdot 10^{-4}$ *рад.*, смещение по шкале при закручивании на 1 мин. равно

$$\Delta Q = 218 \text{ см/рад.} \cdot 2{,}9 \cdot 10^{-4} \text{ рад} = 0{,}05 \text{ см},$$

т. е. будет наблюдаться смещение, равное половине деления шкалы. Этому смещению будет соответствовать восприимчивость, которую еще можно отсчитать на этом приборе и которую можно найти следующим образом. При включении магнитного поля на образец, подвешенный к коромыслу, действует сила, равная

$$F_\varkappa = (\varkappa - \varkappa_0)\, vH \frac{dH}{dx}. \qquad (1)$$

Эта сила уравновешивается кручением нити. В момент компенсации силы, действующие на систему, равны

$$F_x p = k\Delta Q. \qquad (2)$$

где p — плечо коромысла; ΔQ — угол, на который закручивается нить для компенсации силы; k — константа нити.

Подставив численные значения в формулу (2), найдем чувствительность прибора в динах на радиан

$$\frac{dF}{dQ} = \frac{N\pi R^4}{2pl} = 4,82 \ \frac{дин}{рад}.$$

Таким образом, если под действием силы F коромысло повернулось на угол $2,9 \cdot 10^{-4}$ *рад*, (1 минута), чему соответствует смещение зайчика по шкале на 0,05 *см*, и затем кручением нити система приведена в исходное состояние, то будет скомпенсирована сила, равная

$$F = 4,82 \ \frac{дин}{рад} 2,9 \cdot 10^{-4} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ дин}. \qquad (3)$$

Для того чтобы найти то минимальное значение восприимчивости, которое еще можно определить на данном приборе, необходимо знать значение HdH/dx. Оно было оценено по углу закручивания для вещества с $\chi = 1 \cdot 10^{-6}$ и массой 0,1 и оказалось равным примерно $5 \cdot 10^7$. Затем, зная, что при компенсации угла, равного $2,9 \cdot 10^{-4}$ *рад*, компенсируется сила в $1,4 \cdot 10^{-3}$ *дин*, и вес тела, подвешенного на коромысла $m = 0,08$ *г*, то мы и найдем ту минимальную восприимчивость, которую еще можно определить при токе $i = 0,5$ А.

Эта чувствительность будет равна

$$|\chi_{мин}| = 0,32 \cdot 10^{-9}.$$

Однако это не максимальная чувствительность прибора, ибо ток можно увеличить до 1,5 А. Анализ данных показывает, что максимальная относительная погрешность определения восприимчивости порошков при токе $i = 0,5$ А, при величине восприимчивости $0,5 \cdot 10^{-6}$ и весе образца 0,1 *г* будет равна

$$\frac{d\chi'}{\chi'} = \pm 0,008,$$

т. е. не превышает $\pm 1\%$ от измеряемой величины или $\pm 0,005 \cdot 10^{-6}$ от величины $0,5 \cdot 10^{-6}$.

Фактическая точность определения восприимчивости значительно выше. Например, для восприимчивости химически чистого хлористого натрия при 19° были получены следующие величины:

—0,517	—0,516	—0,514
—0,514	—0,515	—0,519
—0,514	—0,515	—0,515
—0,514	—0,516	—0,516

Отсюда следует, что вероятная погрешность определения восприимчивости равна

$$P = \pm 0,0013 \cdot 10^{-6}$$

и, таким образом,

$$\chi_{NaCl} = -(0,515 \pm 0,0013) \cdot 16^{-6}.$$

По данным Бринделя и Гоара [6], восприимчивость NaCl равна

$$\chi = -(516 \pm 0,001) \cdot 10^{-6}.$$

Восприимчивость сублимированного нафталина по литературным данным [6] равна $\chi = -0,717 \cdot 10^{-6}$ CGSμ_0, а восприимчивость сублимированного нафталина, определенная на нашем приборе, оказалась равной

$$\chi = -0,720 \cdot 10^{-6}.$$

Выводы

Усовершенствованные магнитные крутильные весы системы инженера И. И. Озерецковского позволяют быстро и точно измерять магнитную восприимчивость кристаллических веществ и жидкостей при комнатной температуре.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
26.X.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Cini, Ricerca Scient, **29**, 272, 506, 772, 1959.
2. R. Cini, L. Sacconi, J. Scient, Instrum, **31**, 56, 1954.
3. См. также Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, 1955; П. Селвуд, Магнитохимия, 1958.
4. M. F. Faraday, Experim. Res., Vol. 3, London, 1885, стр. 27, 497.
5. И. Н. Озерецковский, Авторское свидетельство № 11826, 1950.
6. G. W. Brindley, F. Hoare. Proc. Soc., A, **152**, 342, 1935.

MAGNETIC TORSION BALANCE

K. N. Korovkin, N. A. Oks, E. A. Bylina and ***V. B. Evdokimov*** (*Moscow*)

Summary

A modified Ozeretskiĭ magnetic torsion balance allows quick determinations to be made of the magnetic susceptibilities of crystalline substances and liquids at room temperature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О СУЩЕСТВОВАНИИ СВЕРХПАРАМАГНЕТИЗМА В РАЗБАВЛЕННЫХ СЛОЯХ МЕТАЛЛОВ

В. Тшебятовский и Г. Кубицкая

В нескольких ранее опубликованных работах [1—3] мы представили результаты наших исследований структуры и магнитных свойств палладиевых и платиновых катализаторов, приготовленных на носителе γ-Al_2O_3. В случае палладиевых катализаторов, содержащих 0,46—9,1% металла на носителе удельной поверхности 266 *м²/г*, мы обнаружили, что магнитная восприимчивость тщательно дегазированных образцов ниже по сравнению с восприимчивостью, вычисленной аддитивно из соответственных значений для компонентов катализатора, т. е. чистого палладия и носителя. Это понижение мы объясняли специфическим влиянием носителя на металл [1]. В случае платиновых контактов при концентрации металла 0,04—9,7% мы нашли, что в основном нет отклонений их магнитной восприимчивости от аддитивного значения по содержанию металла, обладающего нормальными магнитными свойствами [2, 3].

В указанных исследованиях нам не удалось подтвердить магнитные эффекты, описанные Н. И. Кобозевым и сотрудниками, заключающиеся в постепенном повышении парамагнетизма таких металлов, как Pt, Pd, Ag, Fe, по мере уменьшения их концентрации на поверхности носителей (сверхпарамагнетизм) [4, 5]. Ни у одного исследованного нами катализатора мы не обнаружили повышения магнитной восприимчивости, хотя некоторые наши образцы, например Pt/γ-Al_2O_3, по концентрации металла 0,04; 0,07; 0,2; 0,35% соответствовали такому же содержанию платины и такой степени заполнения поверхности носителя, для которых этими авторами даны очень большие значения коэффициентов восприимчивости платины, в сотни и даже в тысячи раз превосходящие восприимчивость чистой платины [4].

Наши исследования проводились по методу Гуи. Учитывая повторяемость результатов, полученных для разных отдельно изготовленных образцов металла того же содержания, мы определили точность измерений удельной восприимчивости образцов как $\pm 0{,}03 \cdot 10^{-6}$.

Казалось целесообразным проверить, какие значения магнитных восприимчивостей катализаторов получатся при применении метода Фарадея, которым пользовались в своих работах Н. И. Кобозев и сотрудники.

С этой целью мы применили новый сильный электромагнит, диаметром полюсов 16 *см*, снабженный наконечниками по Суксмису. Измерения производились при интенсивности поля в пределах около 5800—18 700 эрстед и при значениях произведения $HdH/dx = 2{,}14 \cdot 10^6$—$21{,}5 \cdot 10^6$ *э²/см*.

Катализаторы получены адсорбцией на соответствующем носителе хлористого палладия или платинохлористоводородной кислоты из водного раствора. Затем проводились просушивание при 120° и восстановление водородом соответственно при 155 или 300°. Восстановленные образцы формовали в цилиндрические таблетки весом около 0,3 *г*. Затем их подвергали очень тщательной дегазации в условиях высокого вакуума при 200° и запаивали в вакууме в стеклянные ампулы. Изготовленный таким способом образец подвешивали на микровесах чувствительности 0,005 *мг* в части магнитного поля, соответствующей максимальному значению произведения HdH/dx, которое на участке длиной 5 *мм* оставалось практически постоянным. Измерения магнитной восприимчивости производились в атмосфере водорода. Определены точно поправки, связанные с влиянием магнитного поля на стеклянные ампулы. Интенсивность поля и его градиент измерены на спектрально чистом алюминии, удельная магнитная восприимчивость которого, определенная методом Гуи, оказалась равной $0{,}623 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-6}$ и независящей от интенсивности поля.

Таким образом, помимо уменьшения массы катализатора по сравнению с массой, применяемой при измерениях методом Гуи, мы повысили точность измерений удельной магнитной восприимчивости до $\pm 0{,}01 \cdot 10^{-6}$. В пределах этой точности ни у одного исследованного образца мы не обнаружили зависимости восприимчивости от интенсивности магнитного поля, что можно отнести к отсутствию загрязнения образцов ферромагнитными примесями. Результаты наших исследований представлены в таблице.

Результаты измерений удельной магнитной восприимчивости катализаторов Pd/SiO_2, $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ методом Фарадея

№	Образец	% металла	Степень заполн.	χ образца$\cdot 10^6$		$\Delta\chi$ носителя$\cdot 10^6$	
				рассчит. адд.	измер.	наши измер.	измер. [5]
1	SiO_2	—	—	—	—0,43	—	
2	Pd/SiO_2	0,02	0,0002	—0,43	—0,42	+0,01	
3		0,09	0,001	—0,425	—0,43	—	+0,36 α =0,001 (+68%)
4		0,3	0,003	—0,41	—0,43	—	
5		0,5	0,006	—0,40	—0,44	—0,01	+0,18 α =0,0007 (+34%)
6		1,4	0,016	—0,35	—0,44	—0,01	
7	$\gamma\text{-}Al_2O_3$ I	—	—	—	—0,44	—	
8	$Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ I	0,2	0,003	—0,43	—0,43	+0,01	+0,63 α =0,002 (+216%)
9	$\gamma\text{-}Al_2O_3$ II	—	—	—	—0,40	—	
10	$Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3]$ II	0,05	0,0004	—0,40	—0,41	—0,01	
11		0,07	0,0005	—0,40	—0,41	—0,01	
12		0,1	0,0007	—0,40	—0,40	—	+4,24 α =0,001 (+1060%)
13		0,3	0,002	—0,40	—0,40	—	
14		0,5	0,004	—0,39	—0,40	—	

Как следует из приведенных результатов, полученных методом Фарадея, который Н. И. Кобозев и сотрудники считают более пригодным для этих исследований [5], при одновременном повышении точности измерений нам не удалось обнаружить роста парамагнетизма металлов при их большом разведении на носителе, как в случае палладиевых, так и платиновых катализаторов.

Приведенное в предпоследнем столбце таблицы значение $\Delta\chi$, т. е. изменение восприимчивости носителя после осаждения на его поверхности палладия или платины, ни в одном случае не превосходит значения $\pm 0{,}01\cdot 10^{-6}$. В случае 0,5 и 1,4% Pd на SiO_2 (№ 5, 6) наблюдается даже некоторое понижение измеряемой восприимчивости по сравнению из аддитивным значением, а следовательно, и эффект, похожий на ранее подтвержденный для палладиевых контактов на $\gamma\text{-}Al_2O_3$ [1].

Согласно результатам, представленным Н. И. Кобозевым и сотрудниками,— некоторые из них приведены в таблице — можно было ожидать изменений магнитной восприимчивости носителя, достигающих в некоторых случаях порядка 1000%, чего мы не смогли подтвердить.

Польская Академия наук
Институт физической химии
Вроцлав

Поступила
30.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Trzebiatowski, H. Kubicka, A. Sliwa, Roczn. chem., 31, 797, 1957.
2. W. Trzebiatowski, H. Kubicka, Roczn. chem., 32, 3, 1958.
3. W. Trzebiatowski, H. Kubicka, Bull. Acad. polon. sci, 5, 429, 1957.
4. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. Н. Мальцев, Ж. физ. химии, 26, 1349, 1952.
5. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, И. В. Крылова, В. П. Лебедев, А. Н. Мальцев, Л. И. Некрасов, Т. А. Поспелова, Ж. физ. химии, 33, 2811, 1959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ ПО ПОВОДУ СТАТЬИ В. ТШЕБЯТОВСКОГО И Г. КУБИЦКОЙ

Н. И. Кобозев и В. Б. Евдокимов

В статье, опубликованной в этом номере журнала, В. Тшебятовский и Г. Кубицкая [1] приводят данные о магнитных свойствах изученных ими адсорбционных катализаторов Pt и Pd, нанесенных на дисперсные носители SiO_2 и Al_2O_3, и приходят к выводу, что не только в разведенных, но и в довольно концентрированных слоях эти нанесенные металлы не проявляют ни сверхпарамагнетизма [1], ни даже обычных парамагнитных свойств, присущих им в обычном кристаллическом состоянии. Палладий же на SiO_2 при значительной степени заполнения ($\alpha = 0{,}016$, что отвечает 1,4 вес.%) дает заметное увеличение диамагнетизма ($-0{,}44 \cdot 10^{-6}$) по сравнению с величиной $-0{,}35 \cdot 10^{-6}$, которую следовало ожидать.

В первых работах [2] авторы пользовались менее надежной методикой измерения восприимчивости порошкообразных тел — методом Гуи; в настоящей работе они перешли на более точный метод Фарадея, который применяли мы в своих исследованиях. Это привело к заметному сдвигу всех их данных в диамагнитную область (хотя трудно сказать, зависит ли это от изменения методики): например, нанесенная платина, дававшая в их прежних опытах небольшой, но систематический прирост парамагнетизма (который авторы игнорировали, считая $\Delta\chi$ платины $= 0$), в новых опытах совсем перестала чувствоваться в магнитном поле, а нанесенный палладий стал явно диамагнитным, хотя в кристаллическом состоянии он обладает довольно значительным парамагнетизмом: $\chi_2 = +5{,}9 \cdot 10^{-6}$. В отношении последнего факта авторы в прежней работе считались с возможностью атомизации палладия на носителе — с переходом в состояние с компенсированными спинами, свойственное его атому (синглетное состояние $^1S_0$). Это объяснение представляется наиболее естественным, но авторы почему-то его отвергают и предлагают мало вероятную версию о специфическом влиянии носителя на кристаллы палладия. Подобное влияние было бы естественным в сплаве, но не в гетерогенной системе (кристаллы палладия/носитель), какой Тшебятовский и Кубицкая считают изученные ими катализаторы.

Нужно отметить, что в наших опытах с палладием [3], адсорбированным на Al_2O_3, при заполнении поверхности, отвечающем 1,11 вес.% палладия, также наблюдалось сильное падение парамагнетизма: с $5{,}9 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ на 1 *г* Pd. Поэтому сдвиг магнитных свойств нанесенного палладия в диамагнитную область на некоторых носителях, по-видимому, является реальным и может служить указанием на его атомизацию.

Наблюденный ранее авторами небольшой прирост парамагнетизма адсорбированной платины (приблизительно $+0{,}03 \cdot 10^{-6}$) также согласуется с ее атомизацией, так как эффект атомизации платины при небольших степенях заполнения должен давать сдвиг восприимчивости в парамагнитную область примерно такого порядка.

Однако для признания достоверности этого эффекта требуется бóльшая точность измерения восприимчивости, чем у Тшебятовского и Кубицкой, и уверенность, что аддитивное сложение восприимчивости соблюдается до очень малых ее значений. Поэтому пока делать вывод об атомизации платины на основании опытов этих авторов преждевременно. Но тем меньше обоснован вывод авторов о ее кристалличности, сделанный ими из магнитного «исчезновения» платины, так как применяемый ими метод надежно не может почувствовать ни кристаллической, ни атомной платины при их обычных восприимчивостях. О нечувствительности метода к кристаллической платине пишут сами авторы, об этом же ясно говорит приведенная ими таблица, в которой $\chi_{рассч}$ и $\chi_{измер}$ для Pt/Al_2O_3 совпадают в пределах точности измерения. Но если бы нанесенная платина при небольших заполнениях (примерно при $\alpha = 0{,}002$, т. е. 0,1 вес.%) даже была полностью атомизирована, то Тшебятовский и Кубицкая не смогли бы этого уверенно установить своим методом. Действительно, допустим, как крайний случай, что адсорбированный атом платины имеет свободными оба свои спина. Тогда, в зависимости от доли участия орбитального момента в результирующем магнитном моменте, восприимчивость 1 *г* атомной платины лежала бы между $+17 \cdot 10^{-6}$ (только спиновый момент) и $+45 \cdot 10^{-6}$ (основное состояние $^3D_3$). Отсюда, при содержании 0,1% платины на Al_2O_3 она дала бы парамагнитную добавку от $0{,}017 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}045 \cdot 10^{-6}$ при ошибке измерения $+0{,}01 \cdot 10^{-6}$. Это наивыгоднейший случай, когда вся платина превращена в одноатомный газ на носителе без потери спин-валентностей. Этого практически нельзя ожидать, так как значительная часть адсорбированной пла-

тины существует в форме двухатомных и более сложных ансамблей, обладающих соответственно пониженной восприимчивостью.

Из приведенных величин следует, что парамагнитные добавки, могущие вноситься атомной и кристаллической платиной, обе лежат на границе или за границей чувствительности метода, применявшегося Тшебятовским и Кубицкой. Поэтому истолкование этими авторами своих результатов в пользу именно кристаллического состояния платины и, тем более, палладия, в разведенных слоях не находит никакого обоснования в их собственном материале. Между тем Николау с соавторами [4] методом электронного парамагнитного резонанса обнаружил сигналы поглощения атомной платины, адсорбированной на угле и полученной растиранием платиновой черни с углем. Этот результат довольно однозначно говорит о заметной атомизации металла в адсорбционном слое.

Теперь о явлении сверхпарамагнетизма в разведенных слоях металлов и ионов. Здесь приходится констатировать полное разногласие между нашими данными и данными Тшебятовского и Кубицкой, особенно последними, которые для двух исследованных объектов — адсорбированной платины и палладия — либо не обнаружили никакого сдвига в области парамагнетизма (платина), либо нашли сдвиг в диамагнитную область (палладий). Заметим, что нам представляется неправомерным обобщение этих результатов на адсорбированное железо и серебро, о которых в статье Тшебятовского и Кубицкой не содержится дополнительных данных. Расхождение между нашими данными и результатами этих авторов не может быть отнесено за счет измерительной методики, так как оно слишком велико. Причины его должны быть выяснены в результате добавочного исследования. Но сравнение общей методики, применяемой нами и Тшебятовским и Кубицкой, позволяет заметить существенное различие в подготовке образцов к магнитным измерениям, соответственно, на различие их физико-химических свойств.

Например, в некоторых сериях опытов эти авторы получили катализаторы выпариванием суспензий носителя в растворе солей хлористого палладия или комплекса платины. В этих случаях даже для сравнительно малых степеней заполнения они получали рентгенокристаллические катализаторы, а в случае палладия, кроме того, наблюдалось уменьшение поверхности адсорбционного катализатора, которое эти авторы объясняют закупоркой каналов носителя кристаллами палладия.

Наши катализаторы всюду, где это не оговорено, всегда готовились адсорбционным методом и, наоборот, оказывались рентгеноаморфными до высоких степеней заполнения [5] (например, для платины на силикагеле до 4%, т. е. до $\alpha = 0{,}04$). Кроме того, как показали опыты А. Н. Мальцева, адсорбционно нанесенная платина практически не меняет величины поверхности носителя.

Таким образом, катализаторы, полученные Тшебятовским и Кубицкой выпариванием, были более грубо дисперсны, чем полученные нашим методом, т. е. адсорбцией.

В дальнейшем Тшебятовский и Кубицкая перешли на адсорбционный метод и поэтому, казалось бы, сравнение наших и их результатов стало более возможным. Однако жесткость тренировки полученных катализаторов перед магнитными измерениями, проводившаяся этими авторами, вносит новый элемент несравнимости между нашими и их образцами.

А именно: Тшебятовский и Кубицкая перед измерениями сначала восстанавливали свои образцы, потом их формовали (прессовали) в таблетки и затем длительно (десятки часов) откачивали до высокого вакуума при 200°. Этих операций мы над своими образцами не проводили и измеряли их без прессования, прогрева и длительной откачки.

Насколько прогрев и откачка адсорбционных катализаторов могут влиять на их магнитные свойства, показывают исследования В. П. Лебедева [6] с сотрудниками, проведенные в нашей лаборатории. Например, катализатор Pt/SiO_2 со степенью заполнения $\alpha = 0{,}0054$, имевший исходную восприимчивость $+2{,}82 \cdot 10^{-6}$ на 1 *г* образца, после трехчасового прогрева в вакууме при 420° снизил ее до $+0{,}06 \cdot 10^{-6}$, т. е. почти в 50 раз. После прогрева при 460° восприимчивость повысилась до $+0{,}7 \cdot 10^{-6}$, а при переходе к 600° снова упала и перешла в диамагнитную область (см. также [7]).

Из этих данных видно, что откачка и термическая обработка адсорбированной платины могут приводить к резкому снижению ее парамагнетизма. О большом влиянии газовой зарядки слоя на его восприимчивость говорят данные И. В. Крыловой, в опытах которой обработка Pt/SiO_2 ($\alpha = 0{,}01$) перекисью водорода увеличивала ее восприимчивость на $23 \cdot 10^{-6}$ (на 1 *г* нанесенной платины). Поэтому нельзя считать, что Тшебятовский и Кубицкая, введя прессовку, длительный прогрев и откачку катализаторов, воспроизвели условия наших опытов, и возможно, что именно это является причиной столь резкого расхождения наших результатов с результатами этих авторов. Скорее было бы неожиданным, если бы такое различие в подготовке катализаторов привело к идентичным результатам. Нужно надеяться, что дальнейшие обоюдные исследования выяснят этот вопрос.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.XI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Тшебятовский и Г. Кубицкая, Ж. физ. химии, 35, 682, 1961.
2. W. Tzebiatowski, E. Kubicka, Rozn chem., 32, 3, 1958; W. Tzebiatowski, E. Kubicka, A. Sliwa, Roszn. chem., 31, 797, 1957.
3. Н. И. Кобозев, Успехи химии, 25, 545, 1956.
4. C. Nicolau, H. C. Thom, F. Pobitschka, Trans. Faraday Soc., 55, 1430, 1959.
5. В. И. Шехобалова, И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 26, 703, 1666, 1952.
6. А. А. Лопаткин, Ж. В. Стрельникова, В. П. Лебедев, Ж. физ. химии, 31, 195, 1957.
7. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. И. Мальцев, Ж. физ. химии, 26, 1349, 1952; Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, И. В. Крылова, В. П. Лебедев, А. Н. Мальцев, Л. И. Некрасов и Т. А. Поспелова, Ж. физ. химии, 33, 2811, 1959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

К ВОПРОСУ ОБ АНАЛИЗЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ВОЛН

Ю. К. Делимарский и А. В. Городыский

При анализе полярограмм электроосаждения металлов на твердых электродах наблюдаются три кинетические закономерности:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \; [1, 2], \tag{1}$$

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln (i_d - i) \quad [3—5], \tag{2}$$

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \; [6, 7], \tag{3}$$

где φ — потенциал катода, i — ток, i_d — предельный ток, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — фарадей, n — заряд иона, α — коэффициент.

Этому вопросу посвящена статья Е. М. Скобца [8]. Противоречивые мнения о применимости уравнений (1) и (2) и случаи подчинения волн уравнению (1) автор объясняет недостаточной точностью метода исследования полярограмм в полулогарифмических координатах и считает для твердых электродов более справедливым уравнение (2).

Указанная статья вызывает следующие замечания.

1. Существование различных кинетических закономерностей само по себе не является противоречивым. Осаждение металла на твердом электроде определяется тремя факторами: концентрационной поляризацией (скорость доставки ионов к электроду), электрохимической поляризацией (скорость разряда ионов) и концентрационной деполяризацией (скорость удаления продуктов реакции с поверхности электрода). Общий случай описывается следующим [9] уравнением:

$$i = \frac{\frac{i_d}{\varkappa'} - \frac{K''}{K'}\left(a''_m - \frac{i''_m - i''}{\varkappa''}\right)\exp\left(\frac{\varphi nF}{RT}\right)}{\frac{1}{K'}\exp\left(\frac{\alpha\varphi nF}{RT}\right) + \frac{1}{\varkappa'}}, \tag{4}$$

где $\varkappa'$, $\varkappa''$ — константы скорости концентрационных поляризации и деполяризации, K', K'' — константы скорости разряда и ионизации, i'' — скорость деполяризации, i''_m — максимальная скорость деполяризации, a''_m — активность чистого выделившегося металла. Уравнения (1), (2), (3) являются частными случаями уравнения (4).

Для обратимых процессов

$$\frac{1}{K'} \ll \frac{1}{\varkappa'}, \tag{5}$$

тогда уравнение (4) дает

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''_m - \frac{i''_m - i''}{\varkappa''}}{\frac{i_d - i}{\varkappa'}}. \tag{6}$$

При $i_d \leqslant i d''_m$ уравнение (6) переходит в уравнение (1), при $i''_m = i''$ уравнение (6) переходит в уравнение (2).

На рис. 1 точка O представляет собой равновесный потенциал металла в растворе своих ионов постоянной концентрации

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{nF} \ln a''_m \,. \tag{7}$$

При отсутствии поляризации и деполяризации процесс подчиняется закону Ома и отражается прямой ON. Если осаждение металла происходит на электроде из другого металла (ртутная капля, платина), то выделившийся металл может диффундировать внутрь электрода (или химически растворяться в электролите). Активность a'' выделяющегося металла на поверхности электрода будет ниже, чем активность a_m чистого металла:

$$a'' = \frac{i''}{\varkappa''} . \qquad (8)$$

Равновесный потенциал электрода станет положительнее, и электролиз может происходить при потенциале, меньшем, чем потенциал точки O. При некотором токе i''_m электрод покроется сплошным слоем выделяющегося металла, активность металла достигнет своей максимальной величины a''_m, диффузия внутрь электрода будет происходить с постоянной скоростью i''_m, деполяризация электрода не будет играть роли. Процесс деполяризации электрода отражается кривой ACB (рис. 1)

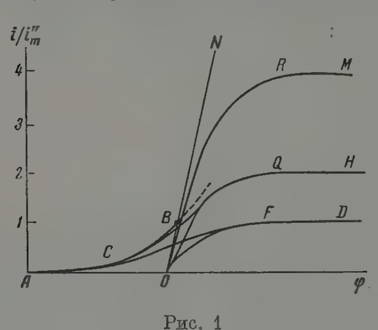


Рис. 1

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i''_m} , \qquad (9)$$

точка B соответствует прекращению деполяризации, дальнейший ход процесса (при отсутствии поляризации) определяется прямой BN. Концентрационная поляризация при отсутствии деполяризации определяется уравнением (2) и отражается кривыми OFD ($id / i''_m = 1$), OQH ($id / i''_m = 2$), ORM ($id / i''_m = 4$). Совместное влияние концентрационных поляризации и деполяризации отразится кривыми $ACFD$ ($id / i''_m = 1$), $ACQH$ ($id / i''_m = 2$), $ACBRM$ ($id / i''_m = 4$). При этом кривая $ACFD$ представляет собой плавную кривую, точно описываемую уравнением (1). Для кривой $ACQH$ применимость уравнения (1) также вполне удовлетворительна, поскольку прекращение деполяризации после потенциала полуволны не отражается на дальнейшем ходе кривой. Кривая $ACBRM$ представляет собой фактически две закономерности, пересекающиеся в точке B. Эта кривая в начале (участок ACB) описывается уравнением (1), а в конце (участок BRM) — уравнением (2). Очевидно, что при достаточно больших величинах id / i''_m практически весь процесс будет описываться уравнением (2).

Следовательно, применимость уравнения (1) или (2) для обратимых процессов полностью определяется соотношением id / i''_m. Одни и те же электродные реакции могут описываться и уравнением (1) и уравнением (2).

Аналогичные соображения высказаны и экспериментально подтверждены В. И. Шаповалом и Е. М. Скобцом [10]. Точка зрения, высказанная Е. М. Скобцом в этой работе [10], противоречит тому, что им написано в рассматриваемой статье [8].

2. По мнению Е. М. Скобца, полярограммы искажаются различными посторонними факторами, что приводит к «спрямлению» полярограмм вблизи потенциала полуволны.

S-образные полярограммы действительно могут иметь приближенно прямолинейный участок. Этот участок объясняется не какими-то посторонними причинами, а самой природой симметричных S-образных волн. Эти волны описываются общим уравнением

$$\varphi = \text{const} - b \ln \frac{i}{i_d - i} \qquad (10)$$

(b — коэффициент). В точке $i = id / 2$ величина подлогарифмического выражения проходит через единицу, т. е.

$$\varphi = \text{const} - b \ln \frac{\frac{id}{2} \pm \Delta i}{\frac{id}{2} \mp \Delta i} , \qquad (11)$$

где

$$\Delta i = \mp\left(\frac{i_d}{2} - i\right). \quad (12)$$

Разложив (11) в ряд, получим

$$\varphi = \mathrm{const} - b\sum_{n=1}^{\infty} \pm \frac{(\Delta i)^{2n-1}}{i_d(2n-1)}. \quad (13)$$

Для малых Δi

$$\varphi \approx \mathrm{const} \mp b\frac{\Delta i}{i_d}, \quad (14)$$

т. е. является прямой.

Таким образом, приближенно прямолинейный участок вблизи точки перегиба свойствен самой природе S-образных волн, помимо всяких предполагаемых искажений. Что касается внешних факторов, искажающих кривую, то если они не будут учтены надлежащим [6, 11] образом, это может привести не только к спрямлению, но и к искривлению полярограммы. Следовательно, вопреки мнению автора, полярограммы, снятые при соответствующих экспериментальных условиях, являются объективным отражением электродных процессов.

Из уравнения (14) следует также вывод, что касательная к симметричной полярограмме в точке перегиба дает непосредственно значение предлогарифмического коэффициента b.

3. Е. М. Скобец считает, что именно спрямление волн и обусловливает кажущееся подчинение полярограмм уравнению (1), поскольку отрезок прямой между $i = 0$ и $i = i_d$ при исследовании в полулогарифмических координатах φ, $\lg\frac{i}{i_d - i}$, по расчетам Е. М. Скобца, также дает прямую, т. е. удовлетворяет уравнению (1). Иначе говоря, при исследовании прямой (рис. 2, прямая *1*)

$$\varphi = \varphi_0 - ki, \quad (15)$$

в координатах x, φ, где

$$x = \ln\frac{i}{i_d - i}, \quad (16)$$

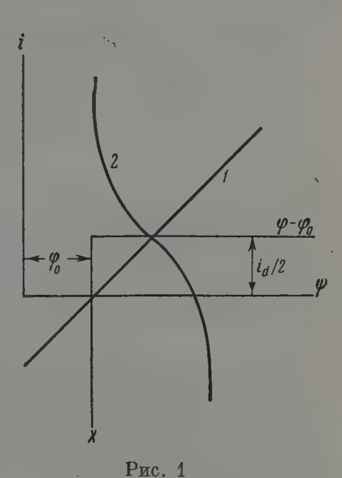


Рис. 1

мы получим, по мнению Е. М. Скобца, сходную с прямой («графически кажущуюся прямую») зависимость [8]:

$$\varphi = i_d k\frac{\exp(x)}{1 + \exp(x)} + \varphi_0. \quad (17)$$

Однако, решив функцию (17) относительно x, получаем

$$x = \ln\frac{(\varphi - \varphi_0)}{ki_d - (\varphi - \varphi_0)}, \quad (18)$$

т. е. такую же симметричную (относительно точки $\varphi - \varphi_0 = ki_d/2$, $x = 0$) S-образную кривую, как и обычные полярограммы, описываемые уравнением (10) (рис. 2, кривая *2*).

Прямая линия при исследовании ее в полулогарифмических координатах дает не прямолинейную, а логарифмическую зависимость.

4. По-видимому, по недоразумению, Е. М. Скобец отождествляет уравнение (1) с уравнением (3) и на основании этого утверждает, что в работах Ю. К. Делимарского и А. В. Городыского [6, 12] доказывается справедливость уравнения (1).

Уравнения (1) и (3) совершенно различны по своему физическому смыслу и содержанию. Уравнение (1) описывает обратимые процессы, уравнение (3) — процессы необратимые. Различие между этими двумя уравнениями подчеркивалось А. Н. Фрумкиным [13] при описании водородного перенапряжения. В упомянутых работах [6, 12] для описания полярограмм необратимого осаждения металлов предлагается уравнение (3), но не уравнение (1).

Несмотря на ряд приведенных нами замечаний, следует отметить, что автор не без оснований затронул вопрос о точности метода исследования полярограмм в полуло-

гарифмических координатах. При недостаточно точных расчетах полярограмм или при исследовании искаженных полярограмм небольшие ошибки увеличиваются при логарифмировании в несколько раз, что может привести к неправильным выводам о характере электрохимической кинетики.

Однако отказываться от логарифмирования полярограмм, как это может вытекать из статьи Е. М. Скобца, мы не видим никаких оснований.

Для однозначного решения вопроса логарифмирование полярограмм следует сочетать с другими методами, в частности [9], с исследованием сдвига волны от равновесного потенциала и исследованием анодной части кривой. Само логарифмирование всегда необходимо для окончательного решения вопроса. Кроме того, исследование полярограмм в полулогарифмических координатах дает [11] величину предлогарифмического коэффициента b в уравнении (10).

Исходя из изложенного, можно сделать следующие выводы:

1) применимость уравнений (1) и (2) для описания обратимых электродных процессов полностью определяется соотношением между скоростью деполяризации электрода и концентрацией ионов;

2) объяснение подчинения полярограмм уравнению (10) посторонними причинами является неубедительным;

3) для заключения о характере электродного процесса требуется как логарифмирование полярограмм, так и данные других методов.

Институт общей и неорганической химии
Академия наук УССР

Поступила
30.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, Докл. АН СССР, 91, 115, 1953; Укр. хим. ж., 19, 48, 1953.
2. И. Д. Панченко, Укр. хим. ж., 22, 153, 1956.
3. И. М. Кольтгоф, Дж. Дж. Лингейн, Полярография, ГХИ, М.— Л., 1948.
4. E. D. Black, T. De-Vries, Analyt. Chem., 27, 906, 1955.
5. H. A. Laitinen, C. H. Liu, W. S. Ferguson, Analyt. Chem., 30, 1266, 1958.
6. Ю. К. Делимарский, А. В. Городыский. Докл. АН УССР, 540, 1955; Ж. физ. химии, 32, 1348, 1958.
7. Ю. К. Делимарский, Т. Н. Капцова, Ж. неорган. химии, 3, 2751, 1958.
8. Е. М. Скобец, Ж. физ. химии, 33, 2807, 1959.
9. Ю. К. Делимарский, А. В. Городыский, Докл. АН СССР, 129, 610, 1959.
10. В. И. Шаповал, Е. М. Скобец, Докл. АН УССР, 932, 1960.
11. Ю. К. Делимарский, В. В. Кузьмович, Ж. неорган. химии, 4, 2732, 1959.
12. А. В. Городыский, Автореферат диссертации «Кинетика катодных процессов, происходящих при полярографировании на твердых электродах», ИОНХ АН УССР, Киев, 1954.
13. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952, стр. 143.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

О ПРИРОДЕ ПЕРЕКИСНО-РАДИКАЛЬНЫХ КОНДЕНСАТОВ

(Ответ П. Жигеру и Д. Чину)

Л. И. Некрасов, И. И. Скороходов и Н. И. Кобозев

Недавно была опубликована работа Жигера и Чина [1], посвященная исследованию инфракрасного спектра продукта, синтезированного путем взаимодействия атомарного водорода с твердым озоном при —202°. В полученных спектрах были обнаружены только линии поглощения озона, воды и перекиси водорода, причем концентрация последней по появлению слабых пиков при 2163 и 1110 $см^{-1}$ была оценена в 33 мол.%. Никаких других линий, могущих представлять интерес (например, линий OH- или HO_2-радикалов, соединения H_2O_4 и т. п.), авторами замечено не было.

Основываясь на этих результатах, Жигер и Чин считают, что предположение о присутствии в перекисно-радикальных конденсатах * высшей перекиси водорода состава H_2O_4, выдвинутое в наших работах [2, 3], не верно. По мнению авторов, кислород, выделяющийся при нагревании перекисно-радикального конденсата, является главным образом окклюдированным в процессе образования самого продукта.

Не касаясь методической части работы Жигера и Чина **, мы должны отвергнуть высказанную ими интерпретацию наших результатов, а отсюда и критику в наш адрес.

В работах [2, 3], которые подверглись критике со стороны Жигера и Чина, были опубликованы результаты опытов по взаимодействию атомарного водорода с пленкой ж и д к о г о озона при—196°.Таким образом,Жигер и Чин не воспроизвели наших опытов,а видоизменили их,проведя нашу реакцию в существенно иных условиях. Проведенные нами исследования показали, что при взаимодействии H-атомов с жидким озоном образуется белое вещество, разлагающееся при нагревании (начиная приблизительно с —115°— —110°) с выделением кислорода, причем в реакционном сосуде после разложения остается концентрированный раствор перекиси водорода (40 вес.%) в воде. Другими словами, было установлено, что реакция атомарного водорода с жидким озоном приводит к образованию типичного перекисно-радикального конденсата [5—9]. Наиболее важным показателем, полученным в ходе исследования, явилось то, что молярное отношение выделяющегося при разложении кислорода к остающейся перекиси водорода в данном случае, в отличие от прочих методов синтеза перекисно-радикального конденсата, было всегда постоянным и равным единице, в то время как аналогичное отношение для кислорода и воды подобного постоянства не сохраняло. Найденная простая связь выделяющегося кислорода и остающейся перекиси водорода (1 : 1) позволила предположить, что оба эти продукта возникают при разложении первичного вещества, которым можно считать высшую перекись водорода состава H_2O_4. Отсюда мы рассчитали первичный состав перекисно-радикального конденсата, синтезированного из атомарного водорода и жидкого озона. Оказалось, что он состоит из 60 вес.% соединения H_2O_4 и 40 вес.% воды.

Однако установленных фактов было еще недостаточно для окончательного решения вопроса о природе перекисно-радикальных конденсатов, и это побудило нас провести систематические исследования в этой области с привлечением современных физико-химических методов. Результаты этих исследований частично опубликованы, частично находятся в печати и кратко сводятся к следующему.

При помощи метода электронного парамагнитного резонанса [10] было установлено, что в перекисно-радикальном конденсате содержатся замороженные свободные радикалы HO_2, концентрация которых при оптимальных условиях может достигать 0,4 вес.% от общего веса вещества.

---

* Термин «перекисно-радикальный конденсат» был предложен нами [4] для обозначения продуктов, образующихся при низкотемпературной (—196°) конденсации диссоциированных паров воды или перекиси водорода, а также при низкотемпературном взаимодействии атомарного водорода с кислородом или озоном, вместо более распространенного, но менее определенного термина «стекловидное вещество».

** Следует лишь отметить, что авторы не производили химического анализа полученных продуктов.

Согласно проведенным термографическим и калориметрическим исследованиям [11—13] процесс разложения перекисно-радикального конденсата сопровождается значительными экзотермическими эффектами в области —115 — —70° и —55 — —40°. Если отнести указанные эффекты к количеству кислорода, выделяющемуся в тех же температурных интервалах, то оказывается, что первая стадия разложения сопровождается выделением 78 *ккал/моль* O_2, а вторая — 39 *ккал/моль* O_2 [12].

Наконец, магнитные измерения, проведенные нами [14], показали, что перекисно-радикальный конденсат независимо от способа его получения представляет собой при температурах ниже —110° (т. е. до разложения) слабо диамагнитное вещество, восприимчивость которого лежит в пределах от $-0{,}2$ до $-0{,}1 \cdot 10^{-6}$ CGSM. При нагревании образцов (опыты проводились с образцами, запаянными в откачанные ампулы) выше —110° за счет выделения молекулярного кислорода суммарная магнитная восприимчивость возрастала, причем рост парамагнетизма носил ясно выраженный двухстадийный характер, находясь в полном соответствии с результатами термохимических и кинетических исследований [4].

Все перечисленные выше результаты отчетливо показывают несостоятельность концепции Жигера и Чина относительно природы перекисно-радикального конденсата и их критики в наш адрес. Действительно, если бы выделяющийся при разложении перекисно-радикального конденсата молекулярный кислород был окклюдированным, т. е. содержался бы как таковой в исходном веществе, то, во-первых, магнитная восприимчивость перекисно-радикального конденсата до разложения лежала бы не в диамагнитной области, а, как показывают соответствующие расчеты, находилась в парамагнитной области и составляла приблизительно $50 \cdot 10^{-6}$ CGSM; во-вторых, магнитная восприимчивость не возрастала бы по мере разложения конденсата, как это наблюдалось нами, а, наоборот, понижалась, поскольку часть кислорода, выделяясь в свободный объем ампулы, попадала бы в те области магнитного поля, где градиент напряженности меньше. Приведенные магнитные определения вынуждают отвергнуть предположение Жигера и Чина об окклюзионной природе выделяющегося кислорода. Рост суммарной магнитной восприимчивости перекисно-радикального конденсата по мере его разложения свидетельствует о том, что выделяющийся кислород, несомненно, образуется в результате химической реакции, в процессе разложения нестойкого валентно-насыщенного химического соединения. На это же указывают значительные, характерные для химических процессов, экзотермические эффекты, сопровождающие выделение кислорода при разложении перекисно-радикального конденсата. Вполне очевидно, что выделение окклюдированного кислорода не может сопровождаться такими эффектами.

Итак, вся совокупность имеющихся экспериментальных данных показывает, что разложение перекисно-радикальных конденсатов не может представлять процесс простой десорбции окклюдированного кислорода, как считают Жигер и Чин и некоторые другие, а является химическим процессом разложения нестойкого химического соединения. Принимая во внимание отмеченное выше простое стехиометрическое соотношение между выделяющимся кислородом и остающейся перекисью водорода в случае перекисно-радикального конденсата, синтезированного при взаимодействии Н-атомов с жидким озоном, а также некоторые другие факты [4], можно с уверенностью считать, что нестойким продуктом, содержащимся в перекисно-радикальном конденсате, является высшая перекись водорода H_2O_4.

Соединение H_2O_4, по-видимому, имеет цепочечную структуру

$$H{-}O{-}O{-}O{-}O{-}H\ ,$$

причем наиболее слабой связью должна быть связь О — О, отмеченная условно толстой линией. При повышении температуры соединение H_2O_4 начинает разлагаться по схеме:

$$H_2O_4 \to H_2O_2 + O_2.$$

В заключение остановимся на следующем. Почему Жигер и Чин не получили в своих опытах высшей перекиси водорода H_2O_4? Нам кажется, что эта неудача связана с заменой жидкого озона на твердый озон. Действительно, при выяснении механизма взаимодействия Н-атомов с пленкой жидкого озона нами было показано [3], что в качестве первичных реакций должны рассматриваться следующие два процесса:

$$O_3\,(ж) + H \to HO_2 + O, \qquad (1)$$

$$O_3\,(ж) + H \to OH + O_2. \qquad (2)$$

Из четырех полученных по реакциям (1) и (2) продуктов лишь радикал HO_2 способен конденсироваться в пленке жидкого озона, в то время как остальные три продукта — ОН-радикалы, О-атомы и O_2-молекулы — должны покидать эту пленку, причем активные частицы (ОН, О) вступают в газовой фазе в реакции, образуя молекулы воды:

$$\begin{aligned} O + H_2 &\to OH + H, \\ OH + H_2 &\to H_2O + H, \\ OH + H &\xrightarrow{M} H_2O, \end{aligned} \qquad (3)$$

которые затем вымораживаются на поверхности пленки. Радикалы HO_2, получающиеся по уравнению (1) на поверхности жидкого озона, диффундируют в глубь пленки, избегая таким образом реакции со вторым атомом водорода, и рекомбинируют там до соединения H_2O_4:

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_4. \quad (4)$$

Иначе говоря, при реакции атомарного водорода с жидким озоном высшая перекись водорода непрерывно накапливается внутри пленки, а вода — второй компонент перекисно-радикального конденсата — конденсируется из газовой фазы. Оба процесса продолжаются до тех пор, пока не израсходуется основная масса исходного озона.

Если же реакции (1) и (2) происходят на поверхности твердого озона, то радикалы HO_2 уже не могут диффундировать в глубь слоя, отвод их из зоны реакции затрудняется, и в силу этого они быстро реагируют с Н-атомами, превращаясь в перекись водорода:

$$HO_2 + H \xrightarrow{M} H_2O_2. \quad (5)$$

Радикалы OH и атомы O, как и в первом случае, выходят в газовую фазу, где и реагируют до воды по схеме (3). В результате всех этих процессов слой твердого озона под действием атомарного водорода превращается на некоторую глубину в смесь воды и перекиси водорода, образующих своеобразный барьер, препятствующий проникновению Н-атомов к молекулам озона и обрывающий дальнейшее течение реакции.

Таким образом, попытка получить высшую перекись H_2O_4 бомбардировкой атомарным водородом слоя твердого озона (в отличие от пленки жидкого озона), по нашему мнению, заранее была обречена на неудачу. Это взаимодействие должно было привести только к образованию воды и перекиси водорода, как и было найдено экспериментально Жигером и Чином. Не имея в продуктах, полученных при реакций Н-атомов с твердым озоном высшей перекиси водорода, H_2O_4, Жигер и Чин, естественно, не могли наблюдать и линий, характерных для этого соединения.

Резюмируя все вышеизложенное, можно заключить, что критика Жигера и Чина в наш адрес несостоятельна и основана на неправильной интерпретации их экспериментальных результатов. В действительности, данные Жигера и Чина, скорее, подтверждают наши представления о механизме образования высшей перекиси водорода H_2O_4 при взаимодействии Н-атомов с пленкой жидкого озона.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
15.IX.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Giguere, D. Chin, J. Chem. Phys., 31, 1685, 1959.
2. Н. И. Кобозев, Л. И. Некрасов, Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 30, 2580, 1956.
3. Н. И. Кобозев, И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Е. И. Макарова, Ж. физ. химии, 31, 1843, 1957.
4. И. И. Скороходов, Н. И. Кобозев, Л. И. Некрасов, Е. И. Макарова, Ж. физ. химии (в печати).
5. K. H. Geib, P. Harteck, Ber., 65, 1550, 1932.
6. E. Ohara, J. Chem. Soc. Japan, 61, 569, 1940.
7. R. A. Jones, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., 29, 1010, 1951.
8. J. S. Batzold, C. Luner, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., 31, 262, 1953.
9. J. D. McKinley, D. Garvin, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5802, 1955.
10. И. И. Скороходов, В. Б. Голубев, Л. И. Некрасов, В. Б. Евдокимов, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии (в печати).
11. Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков, Л. И. Некрасов, И. И. Скороходов, Ж. физ. химии, 32, 87, 1958.
12. И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии 33, 2090, 1959.
13. И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, (в печати).
14. И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Н.И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, Ж. физ. химии (в печати).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

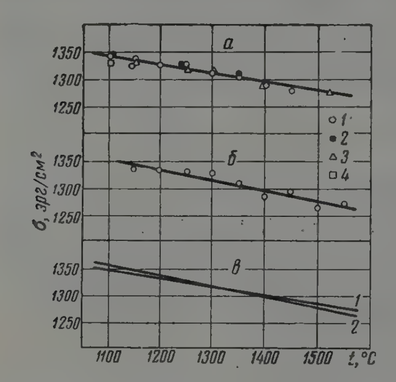
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАПРЯЖЕНИЯ ЖИДКОЙ МЕДИ

Ю. В. Найдич, В. Н. Еременко, В. В. Фесенко, М. И. Василиу и Л. Ф. Кириченко

Вопрос о величине поверхностного натяжения чистой меди и, особенно, о знаке температурного коэффициента поверхностного натяжения до сих пор окончательно не решен [1—7].

Наличие положительного коэффициента поверхностного натяжения, обнаруженное для меди, если оно не обусловлено примесями, должно указывать на какие-то глубокие структурные изменения в поверхностном слое металла и представляет поэтому принципиальный интерес [8].

Нами определено поверхностное натяжение и его ход с температурой в интервале 1100—1550° для меди высокой чистоты (99,997%). Измерения проводились в условиях, исключающих наличие загрязнений, двумя методами: усовершенствованным методом



Результаты измерения поверхностного натяжения меди; *а* — метод большой капли, чашка из графита: *1* — нагрев, *2* — охлаждение, *3* — повторный нагрев, *4* — повторный опыт на графите; *б* — метод максимального давления в газовом пузырьке; *в* — политермы поверхностного натяжения меди, полученные обработкой данных методом наименьших квадратов: *1* — метод большой капли, *2* — метод максимального давления

лежащей капли — методом большой капли и методом максимального давления в газовом пузырьке. Метод большой капли основан на использовании для опытов подложки в виде чашки с острыми краями, образующими строгую окружность. Избыток металла, возвышаясь над чашкой, образует строго симметричную каплю, поскольку основание ее принимает форму верхней кромки чашки. Благодаря большим размерам капель и их симметрии, ошибки метода составляют всего ~ 0,5%. Были проведены две серии измерений на чашках из графита и окиси бериллия в атмосфере очищенного гелия. Обе серии дали хорошо согласующиеся результаты. Данные опытов представлены на рисунке, *а*. Измерения поверхностного натяжения методом максимального давления проводились в атмосфере гелия и водорода капилляром из окиси алюминия, торец которого был заточен на нож.

Погрешности измерений не превышают 1%. Для одних и тех же температур расхождения в значении поверхностного натяжения, полученные в гелии и водороде, находятся в пределах ошибок опыта.

Результаты опытов представлены на рисунке, *б*.

Как видно из рисунка, *в*, оба метода дали совпадающие результаты, хорошо воспроизводящиеся как при нагреве, так и при охлаждении. Таким образом, поверхностное натяжение чистой меди при 1100° равно 1350 *эрг/см²* и уменьшается с повышением температуры. Температурный ход поверхностного натяжения меди в интервале 1100—1550° хорошо аппроксимируется уравнением:

$$\sigma = 1355 - 0{,}18 \quad (t^\circ - 1083).$$

На основании опытных данных были рассчитаны молярные поверхностные сгущения энтропии, теплоемкости и энтальпии; соответственно получено:

$$S^{\sigma} = 1{,}21 \text{ кал/град}; \quad C_p^{\sigma} = 0{,}17 \text{ кал/град}; \quad H^{\sigma} = 13160 \text{ кал.}$$

Авторы выражают благодарность Д. П. Засимовичу за любезно предоставленные образцы чистой меди.

Институт металлокерамики
и специальных сплавов

Поступило
7.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Drath, F. Sauerwald, Z. anorgan. u. allgem. Chem., 162, 301, 1927.
2. E. E. Libman, Chem. Zbl., 2, 1800, 1927.
3. G. Becker, F. Harders, H. Kornfeld, Arch. Eisenhüttenwesen, 11—12, 363, 1949.
4. В. И. Смирнов, Б. Ф. Ормонт, Докл. АН СССР, 82, 751, 1952.
5. С. Ф. Бас, Г. Т. Келлог, Проблемы современной металлургии, 2, 84, 1954.
6. Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах. Металлургиздат, Москва, 1955.
7. P. P. Kozakevitch, C. Urbain, J. Iron and Steel Inst., 186, 167, 1957.
8. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, ГИТТЛ, Москва, 1957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXV 1961 № 3

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОЛЕКУЛ ЖИДКОСТИ

Б. Б. Кудрявцев

При обсуждении различных свойств жидкостей обычно принимают во внимание особенности взаимодействия их молекул. Можно указать, например, на то, что так называемые «идеальные» жидкие смеси часто определяют как такие, в которых «между разнородными молекулами действуют силы такой же величины, что и между однородными» [1]. Как известно, между частицами вещества действуют силы двух родов: силы притяжения и силы отталкивания. Обычно принимается, что как первые, так и вторые могут быть представлены в виде гиперболических функций расстояния R между частицами. В этом случае энергия межмолекулярного взаимодействия $E_р$ чаще всего выражается уравнением:

$$E_р = \varepsilon\left[\left(\frac{R_0}{R}\right)^{12} - 2\left(\frac{R_0}{R}\right)^{6}\right], \tag{1}$$

R_0— расстояние, при котором энергия молекулярного взаимодействия минимально $(E_р)_{мин} = -\varepsilon$.

Поскольку сила F, действующая между частицами, определяется соотношением

$$F = \frac{\partial E_р}{\partial R}, \tag{2}$$

постольку на расстояниях между частицами, больших R_0, между ними преобладают силы притяжения, а на расстояниях, меньших R_0, силы отталкивания.

При сделанных предположениях принимается, что молекулы жидкости совершают нелинейные колебания около точки R_0. Поэтому можно лишь говорить или о силе, действующей между молекулами в данный момент времени, или же о средних силах $\overline{F}$, действующих между ними.

Величина средней силы отталкивания $F_{отт}$ определяется уравнением:

$$\overline{F}_{отт} = \frac{2\int\limits_0^{\tau_1/2} F dt}{\tau}, \tag{3}$$

где τ — время, в течение которого молекула находится на расстояниях, меньших R_0. Аналогично записывается выражение для средней силы притяжения $\overline{F}_{прит}$.

Используя выражение (1) и (2), а также методы, обычно применяемые в теории колебаний, были вычислены значения $\overline{F}_{отт}$ и $\overline{F}_{прит}$ для различных значений отношения $E_к^\circ / \varepsilon$, $E_к^\circ$ — кинетическая энергия молекулы. Во всех случаях среднее по времени значение силы отталкивания превосходит среднее значение силы притяжения. Так, например, при $E_к^\circ/\varepsilon = 0{,}16$, $\overline{F}_{отт} \approx 1{,}4\,\overline{F}_{прит}$. Это оправдывает представление жидкости в виде совокупности взаимно отталкивающихся частиц, удерживаемых молекулярным давлением.

Этот результат поясняет давно отмеченную в литературе [2] возможность использовать для выражения силы, действующей между ее частицами, уравнения, содержащие всего один гиперболический член. Как показывает сравнение с опытом [3], при расчете акустических свойств жидкости этот член соответствует силам отталкивания.

В заключение следует отметить, что если отказаться от усреднения по времени порознь сил притяжения и сил отталкивания, а найти среднюю за период колебания силу, с учетом различия времени сжатия и времени растяжения, то окажется, что усредненная таким образом сила будет в точности равна нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 117.
2. S. C. Bradford, Philos. Mag., 34, 433, 1943.
3. Б. Б. Кудрявцев, Диссертация, МХТИ, 1945.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXV 1961 № 3

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПОТОКА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИЗА

С. В. Горбачев и А. И. Дунин

В литературе нет еще данных о влиянии движущегося потока электролита на скорость электролиза. Имеется лишь теоретическая подработка этого вопроса [1].

Нами создана циркуляционная установка, на которой проводилось изучение влияния скорости потока на кинетику анодного и катодного процессов в системе ферри- и ферроцианидов при 20—40°.

При постоянном потенциале зависимость скорости электролиза от скорости потока имеет вид, показанный на рис. 1. Такая зависимость имеет место в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,5 *моль/л* и соотношениях феррицианида к ферроцианиду от 100 : 1 до 1 : 100.

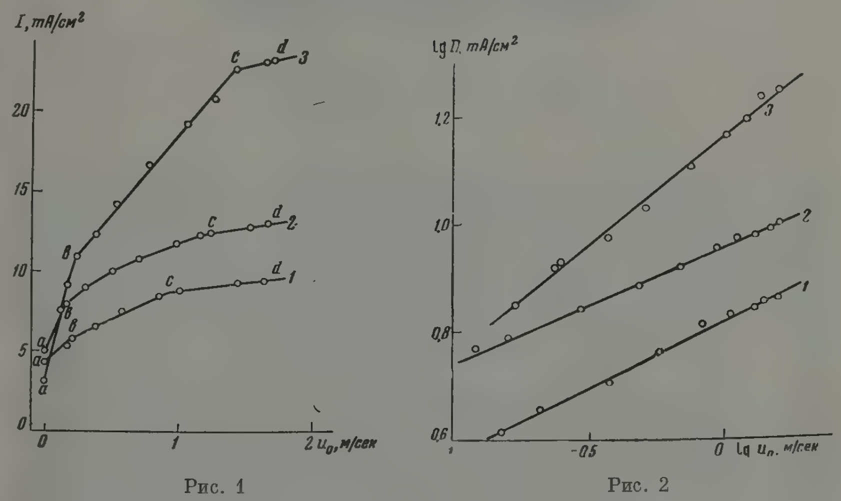


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость плотности тока от скорости потока. Раствор 0,1 *моль/л* $K_3Fe(CN)$ + + 0,1 *моль/л* $K_4Fe(CN)_6$, при 40°; поляризация $\Delta\varphi = 25$ mV; кривые: *1* — анодный процесс; *2* — катодный процесс. Раствор 0,495 *моль/л* $K_3Fe(CN)_6$ + 0,005 *моль/л* $K_4Fe(CN)_6$, при 40°; $\Delta\varphi = 50$ mV; кривая *3* — анодный процесс

Рис. 2. Зависимость логарифма плотности тока от логарифма скорости потока. Обозначения те же, что на рис. 1

Наряду с линейной зависимостью плотности тока от скорости потока в определенных интервалах скоростей, имеется общий, усредненный ход зависимости плотности тока от скорости потока (рис. 2), выражаемый уравнением вида:

$$I = Au_0^n. \tag{1}$$

Величина показателя степени уравнения (1) $n = 0{,}25$ и 0,20 для линий *1* и *2* и $n = 0{,}4$ для линии *3*.

Из рассмотрения кривых *1—3* рис. 1 видно, что с увеличением скорости потока происходит увеличение тока по линиям *ab*, *bc*, *cd*. В точках *c* и *b* заметны перегибы. Наличие плавных линий и перегибов можно отнести за счет существования двух типов изменений в приэлектродном слое. Плавное увеличение силы тока по линиям *ab*, *bc*, *cd* при возрастании скорости потока электролита можно объяснить уменьшением толщины приэлектродного диффузионного слоя; оно обусловливается величиной концентрационной поляризации и изменением толщины диффузионного слоя. В силу того,

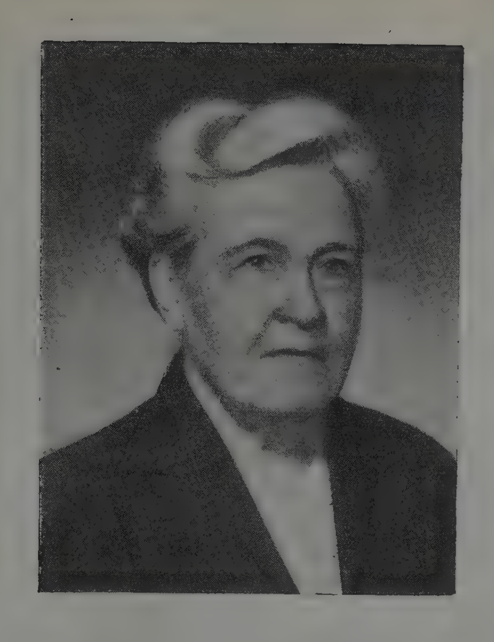
что скорость роста силы тока уменьшается после каждого изгиба, и так как замедления темпа уменьшения толщины диффузионного слоя не предвидится [1], то можно говорить о том, что после каждой точки перегиба происходит заметное уменьшение величины концентрационной поляризации. Поскольку общая величина поляризации при этом не меняется, из этого вытекает, что происходит заметное увеличение влияния химической поляризации, поскольку фазовой поляризации в этой системе не наблюдается. Рост влияния химической поляризации можно, по-видимому, объяснить особенностями структуры приэлектродного слоя, наличием некоторого потенциального барьера. Увеличение роли химической поляризации указывает на то, что с изменением скорости потока происходит не только плавное изменение толщины диффузионного слоя, но и некоторое заметное изменение в структуре приэлектродного слоя. Это позволяет говорить о наличии тонкой структуры влияния скорости потока на плотность тока и позволяет объяснить, почему при скорости потока $u_0 = 0$ плотность тока не равна нулю, что следует ожидать согласно уравнению (1) и теории [1].

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
9.VII.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика. Физматиздат, Москва, 1959.



ЛИДИЯ КАРЛОВНА ЛЕПИНЬ

(К 70-летию со дня рождения)

4 апреля 1961 г. исполняется 70 лет со дня рождения и 45 лет научно-педагогической деятельности выдающегося советского ученого академика Академии наук Латвийской ССР, профессора, доктора химических наук Лидии Карловны Лепинь.

Основная научная деятельность Л. К. Лепинь связана с изучением механизма процессов, протекающих на поверхности раздела твердое тело — окружающая среда. Эти весьма разнообразные процессы привлекают ее внимание благодаря их большому практическому значению и огромной теоретической важности. Круг интересов Л. К.Лепинь охватывает не только первое звено цепи взаимодействия твердых тел с окружающей средой — явление адсорбции и поверхностные химические реакции, но и более глубокие необратимые изменения, ярким примером которых может служить коррозия металлов.

Свою научную работу Л. К. Лепинь начала в 1916 г. под руководством проф. Николая Александровича Шилова, будучи еще студенткой физико-математического факультета Московских высших женских курсов. Предметом изучения являлся процесс поглощения газов активированным углем сначала в противогазовой лаборатории Западного фронта в Минске, а затем на Юго-западном фронте в Черновицком университете. Результаты этих работ дали возможность сформулировать теорию поглощения газов и паров из тока воздуха.

Дальнейшая научная деятельность Л. К. Лепинь связана с изучением явлений адсорбции из растворов. Работы в этом направлении проводились в сотрудничестве с Н. А. Шиловым. В 1920 г. было опубликовано обширное исследование о распределении вещества между двумя растворителями, в котором было показано, что закон распределения Нернста является лишь частным случаем более общей закономерности, сформулированной в упомянутом труде.

Последующие годы были посвящены дальнейшему изучению сорбционных свойств твердых тел, особенно дальнейшему развитию выдвинутого Н. А. Шиловым положения о трех видах поверхностных окислов на угле. После смерти Н. А. Шилова Л. К. Лепинь, основываясь на широком экспериментальном материале, развила идею о повехрностных окислах на угле и о поверхностных соединениях вообще, а также о поверхностных реакциях, в результате которых такие соединения образуются. Ближайшим ее сотрудником в этих работах была Г. В. Страхова. Были изучены вещества, способные образовывать поверхностные соединения, показано влияние атомного объема простых веществ на условия образования поверхностных соединений. Установлено, что существует четкое различие между молекулярной адсорбцией и поверхностной реакцией, доказана тождественность образующихся поверхностных соединений с химическими соединениями. При этом найдено, что при образовании поверхностных соединений устанавливается сложное равновесие, которое подчиняется общим законам химического равновесия (закон действия масс, правило фаз). Было выведено уравнение обмена ионов электролита с ионогенными группами на поверхности твердого тела. Исходя из представления об образовании поверхностных окислов высшей валент-

ности, Л. К. Лепинь объяснила явление пассивности металлов и причины устойчивости благородных металлов к растворам кислот.

К концу 30-х и началу 40-х годов относится большой цикл работ, проведенных Л. К. Лепинь совместно с А. В. Бромбергом по изучению механизма коагуляции гидрофобных золей смесями электролитов. В результате данных исследований был предложен новый способ оценки отступления от аддитивности при коагуляции золей бинарными смесями электролитов. Было показано, что роль ионов в процессе коагуляции зависит от того, определяется ли межионное взаимодействие лишь кулоновскими силами или имеет место комплексообразование. В последнем случае ионный антагонизм проявляется особенно ярко. Основываясь на большом экспериментальном материале, Л. К. Лепинь предложила уравнения, характеризующие отступление от аддитивности.

Заведуя кафедрой в Военной академии химической защиты им. К. Е. Ворошилова, проф. Л. К. Лепинь провела большую работу в области синтеза неорганических соединений, особенно в области изучения химии пероксидов. Эти работы отражены в выпущенной в 1932 г. книге «Неорганический синтез».

Окисление металлов в водных растворах электролитов — вторая группа явлений, привлекших особое внимание ученого. К изучению механизма этих процессов Л. К. Лепинь приступила с группой сотрудников в 1946 г., когда она возглавила лабораторию физической и коллоидной химии Института химии Академии наук Латвийской ССР.

При изучении процесса окисления металлов Л. К. Лепинь исходила из следующих двух важных положений: неэквипотенциальность поверхности металла и быстрое выделение нерастворимых продуктов окисления, в первой стадии образования имеющих коллоидный характер.

Л. К. Лепинь создала гидридную теорию взаимодействия металла с водой. Согласно этой теории в первой стадии взаимодействия металла с полярными молекулами, например воды, возникает обоюдная поляризация, в результате чего на границе раздела фаз возникают гидроксиды и гидриды металла, свойства которых и предопределяют в значительной мере последующие стадии процесса с образованием конечных продуктов реакции — гидроокиси металла в виде новой фазы и газообразного молекулярного водорода. Основываясь на таком представлении, она вывела кинетическое уравнение, характеризующее скорость взаимодействия металлов с водой. Справедливость этого уравнения подтверждена при изучении взаимодействия гидрозолей цинка и алюминия с водой и водными растворами кислот (совместно с А. П. Тетере, А. Шмитом).

В работах акад. Л. К. Лепинь и ее школы широкое развитие нашла высказанная впервые акад. В. А. Кистяковским мысль о роли коллоидного состояния в защитных свойствах оксидных пленок на металлах. В результате систематического изучения кинетики окисления ряда металлов (совместно с А. Я. Вайваде, А. Стипрайс, А. К. Локенбах, В. М. Кадек, Б. А. Пуриным) с параллельным изучением их электрохимического поведения и изменений, происходящих в растворе, Л. К. Лепинь показано, что окисление металлов в нейтральных растворах электролитов подчиняется диффузионной кинетике, причем степень торможения процесса в значительной степени зависит от свойств и состава образующихся нерастворимых продуктов окисления; весьма важную роль при этом играют электрокинетические явления непосредственно на границе раздела фаз.

Имея в виду ту роль, которую в процессе окисления металлов играют продукты окисления, большое число работ Л. К. Лепинь посвящено их изучению; показано (совместно с З. Ф. Ошис), что в зависимости от состава и концентрации электролита и температуры значительно меняется химический и фазовый составы продуктов окисления железа и алюминия.

Большое внимание этой школой было уделено изучению основных солей алюминия сорбционных свойств гидроокисей и окисей алюминия и железа (А. Я. Гроскауфманис, А. Я. Вайваде, А. Р. Вейс); ряд работ посвящен кинетике окисления двухвалентных соединений железа кислородом в растворах электролитов (Б. П. Мациевский). Сложное влияние температуры, концентрации и состава электролита на состав и свойства образующихся продуктов окисления Л. К. Лепинь считает основной причиной весьма различного поведения разных металлов в одних и тех же условиях.

Учитывая роль, которую играют при коррозии металлов электрокинетические свойства выделяющихся нерастворимых продуктов их окисления, совместно с Н. П. Мягковым было начато изучение коллоидно-химических свойств искусственно наносимых на металл лакокрасочных покрытий, что привело к практически важным выводам о возможности нанесения защитных пленок с заранее заданными свойствами. Возможность применения этих выводов на практике проверяется в тесном содружестве с заводами республики.

Основные теоретические исследования сейчас оформляются в виде оригинальной монографии.

Л. К. Лепинь не только крупный ученый, но и прекрасный педагог. Ее напряженная и плодотворная педагогическая деятельность началась непосредственно после окончания Высших женских курсов в 1917 г. в Институте народного хозяйства им. Г. В. Плеханова, где она преподавала аналитическую и неорганическую химию. В 1920 г. она была первой женщиной-преподавателем, прошедшей по конкурсу Московского высшего технического училища. В 30-х и 40-х годах Л. К. Лепинь работала

начальником кафедры коллоидной химии Военной академии химической защиты Красной армии им. К. Е. Ворошилова, заведовала кафедрой общей химии в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова. Она преподавала также в ряде других высших учебных заведений Москвы.

В 1934 г. Л. К. Лепинь была утверждена в звании профессора, а в 1937 г. Президиум Академии наук СССР присвоил ей степень доктора химических наук.

С 1945 г. Л. К. Лепинь возглавляет кафедру физической химии Химического факультета Латвийского государственного университета, затем Рижского политехнического института.

Высокий авторитет Л. К. Лепинь как ученого, ее замечательные способности педагога сплотили вокруг нее тесный круг молодого поколения ученых. Своим учителем называют ее многие крупные ученые Советского Союза. Только за последние годы под ее руководством разработано более десяти кандидатских диссертаций. В настоящее время ученые Латвии работают под руководством акад. Л. К. Лепинь над одной из важнейших проблем современной химии — теорией химического строения, кинетики и реакционной способности.

Л. К. Лепинь и сейчас полна творческих замыслов. Она ведет не только большую научную и педагогическую работу, но занимается широкой организационной и научно-пропагандистской деятельностью. Много энергии отдала она работе во Всесоюзном химическом обществе им. Д. И. Менделеева, будучи долголетним председателем президиума Латвийского республиканского отделения общества. В настоящее время Л. К. Лепинь возглавляет постоянно действующую комиссию по борьбе с коррозией при Научно-техническом комитете Совета Министров Латвийской ССР. Работа в этой комиссии позволяет ей ближе познакомиться с работниками промышленности, поделиться с ними своими знаниями и опытом, ускорить внедрение в практику законченных работ.

С не меньшей энергией Л. К. Лепинь борется за сохранение здоровья населения Риги, являясь председателем постоянно действующей комиссии по борьбе с загрязнением воздуха Риги, организованной при Академии наук Латвийской ССР.

Заслуги Лидии Карловны Лепинь были неоднократно отмечены правительственными наградами, а в 1960 г. она награждена орденом Трудового Красного Знамени.

В день 70-летия ученики и сотрудники Лидии Карловны желают ей доброго здоровья и долгих лет плодотворной научной, педагогической и общественной деятельности.

А. Гроскауфманис, В. Кадек, А. Локенбах

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

CONTENTS

Physicochemical Apparatus and Procedures

Discussion

Letters to the Editor

Personalia